



Thèse

Présentée à

L'Université de Lille – Sciences et Technologies

par

Raynald GIOVINE

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille Sciences et Technologies

Filière : Molécules et Matière Condensée

Discipline : Chimie des matériaux

Utilisation de méthodes avancées en RMN des solides pour la caractérisation de matériaux de type Metal-Organic Framework : étude de transformations structurales et des effets de la vapeur d'eau.

<i>Rapporteur</i>	M ^{me} Danielle Laurencin	Chargée de recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier
<i>Rapporteur</i>	M. Jérôme Canivet	Chargé de recherche, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon
<i>Examineur</i>	M. Christian Fernandez	Professeur, Université de Caen
<i>Directeur de thèse</i>	M. Olivier Lafon	Professeur, Université de Lille
<i>Co-directeur de thèse</i>	M. Christophe Volkringer	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
<i>Encadrant</i>	M ^{me} Frédérique Pourpoint	Maître de conférences, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Thèse soutenue publiquement le 22 Novembre 2018

Thèse réalisée au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à Thierry Loiseau et Laurent Delevoye, directeurs de recherche au CNRS, pour leurs accueils respectifs, au sein des équipes MATériaux HYBrides (MATHYB) et RMN et Matériaux Inorganiques (RM2I) de l'UCCS.

Dans un second temps, je souhaite remercier les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Christian Fernandez, professeur à l'Université de Caen, pour avoir présidé mon jury de thèse mais aussi, Danielle Laurencin, chargée de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et Jérôme Canivet, chargé de recherche à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Leurs commentaires et leurs conseils me seront précieux.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes directeurs de thèse : Olivier Lafon et Christophe Volkringer, respectivement professeurs à l'Université de Lille et à l'Ecole Nationale Supérieure de chimie de Lille (ENSCL) ainsi qu'à mon encadrante Frédérique Pourpoint, maître de conférences à l'ENSCL.

Olivier Lafon m'a initié au développement méthodologique en RMN des solides. Sa gentillesse et sa patience m'auront permis d'approfondir ma compréhension des séquences RMN et de mieux appréhender leurs mécanismes. Grâce à lui, j'ai pu découvrir un aspect de la RMN des solides qui m'était inconnu et que j'espère pouvoir mettre à profit. Ses conseils m'ont guidé tout au long de ma thèse.

Christophe Volkringer m'a fait découvrir la chimie des MOF il y a près de huit ans lors de mon premier stage de licence. Durant mes (très) nombreuses années à l'UCCS, j'ai eu la chance de côtoyer un chercheur dynamique qui aura su me donner le goût de la recherche scientifique. Ses conseils et son franc parlé m'ont suivi tout au long de ma thèse. Merci encore de m'avoir fait confiance pendant tout ce temps et de m'avoir accompagné jusqu'en thèse.

Frédérique Pourpoint m'a guidé lors de mes premiers pas en RMN des solides pendant mon stage de Master 2. Toujours de bonne humeur et volontaire, elle m'aura expliqué les premières séquences RMN avancées (parfois un peu trop...) qui ont attisé ma curiosité et confirmé ma volonté de continuer cette aventure en thèse. Je tiens à la remercier pour sa confiance et de toute l'aide qu'elle m'aura apportée, notamment pendant la recherche de signaux RMN parfois capricieux. Ces derniers ont mis ma patience à rude épreuve mais sa jovialité et son optimisme ont toujours su me remonter le moral lorsque celui-ci faiblissait.

Je souhaite également adresser ma profonde gratitude aux nombreux collaborateurs qui m'ont permis de mener à bien mes travaux de thèse. Dans un premier temps les membres de l'UCCS : Thierry Loiseau, qui m'aura accompagné pendant l'ensemble de mes travaux grâce à son expertise des MOF. Ses commentaires et remarques lors de nos réunions ont toujours su faire avancer nos discussions. Jean-Paul Amoureux, pour m'avoir aidé lors des travaux en méthodologie RMN. Ses idées et son humour m'auront éclairé dans ce domaine qui était pour moi parfois obscur. Julien Trébosc, pour son aide avec SIMPSON et Topspin ainsi que sa

disponibilité aux spectros. Ses yeux d'expert ont été d'un grand secours notamment pour percer les mystères de l'informatique. Dans un second temps, merci à Marie-Anne Springuel-Huet et Andrei Nossov du LCMCP de Paris pour la préparation des échantillons de MIL-53(Al) contenant du xénon ; Frédéric Blanc de l'université de Liverpool pour son accueil lors de nos expériences RMN MAS à basse température et enfin Sharon Ashbrook et David McKay de l'université de St-Andrews pour les calculs DFT dans les MOF à base de scandium.

Un grand merci aux « Bertrands », Revel et Doumert, du plateau technique RMN de l'université de Lille pour leur aide et disponibilité.

De plus, je remercie l'ensemble des personnels de l'axe CS de l'UCCS pour leur accueil depuis près de huit ans et l'aide qu'ils m'auront apportée. L'ambiance dans le labo ne serait pas pareille sans eux. Plus particulièrement Laurence Burylo pour les DRX poudres, Nora Djelal pour les images MEB et ATG, Philippe Devaux et Edouard Capoen pour leurs aides avec le VDM, ainsi que Natacha Henry, Jean-Luc Paugam, Romain Jooris, Maxence Vandewalle, Virginie Buchet et Eric Trehoux pour leurs soutiens techniques.

Merci aux étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer lors de leurs stages : Chloé Baeza, Pauline Bayart et Elise Peretie.

Je souhaite également remercier l'Agence Nationale de la Recherche qui a financé mes trois ans de thèse à l'UCCS par le projet H2O-MOF-NMR.

Je veux aussi remercier les nombreux thésards et postdoc que j'ai eu la chance de rencontrer lors de mes années à l'UCCS. Je risque d'en oublier certain et je m'en excuse d'avance mais voici une liste de ces héros qui m'auront supporté et qui pour beaucoup sont devenus de très bons amis. Les anciens : Clément (Le Breton), Florent, Almaz, Jacob (Le Beau Gosse) et Nacho (Super Couscous). Les postdocs : Hervé (Le Doc) et Andrew (Respected Sir). Les moins anciens : Marine (Princesse), Florence, Margot (Dame Margot), Xavier (Le Viking), Blaise (Le Nounours), Denys, Nicolas (Bébé), Hiroki, Nicholas (Le Scottish), Tom (DIY Guy), Clément et Matthieu, Anne-Lise (Lili), Pauline (Popo), Sarah (Nicoud Ni Vis), Paul Henri (Phi), Martin (Le Phacochère), Maxime (Maxou Bonsoir), Elodie (Beauté des Iles), Bastien (La Licorne), Florian (Jean-Mi), Artem. La Relève : Maeva (Petite Sœur), Matthieu, Diana, Nastia, Clément (Jafar), Florian (Le Nouveau), Jennyfer, Guillaume, Jean-Baptiste et sans oublier Clara (La Mascotte). Un dernier clin d'œil à l'Irish (R.I.P.), au Dracir, au Tokyo (R.I.P.) et aux 3 Brasseurs !

Enfin, mes derniers remerciements s'adressent à mes proches et amis qui m'auront soutenu pendant toutes ces années. Mes parents qui m'ont donné la possibilité d'aller jusqu'au bout de mes études malgré la longue route et surtout ma femme, Ludivine, pour son soutien sans faille et sa patience.

Encore merci à tous !

Père Castor

Table des Matières

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1. Les MOF	7
1.1. Structure et rationalisation	7
1.2. Une propriété particulière : la respiration.....	9
1.3. Applications potentielles des MOF	11
2. Stabilité des MOF	11
2.1. Stabilité thermique	11
2.2. Stabilité MOF en présence d'eau	11
3. MOF et RMN	16
3.1. Cas des MOF diamagnétiques.....	16
3.2. Cas des MOF paramagnétiques.....	21
3.3. Porosité, espèces insérées.....	23
4. RMN des solides et séquences employées.	27
4.1. Méthodes de découplage hétéronucléaire.....	27
4.2. Séquences.....	28
5. Bibliographie.....	41
CHAPITRE II - APPORT DE LA RMN ⁴⁵SC POUR LA CARACTERISATION DE MODIFICATIONS STRUCTURALES.....	57
1. Introduction	57
2. Contexte.....	57
2.1. Structure	57
2.2. RMN ⁴⁵ Sc dans les MOF.....	58
3. Le Sc₃BTB₂	59
3.1. Description structurale	59
3.2. Synthèse	59
3.3. Etude préliminaire par DRX-HT et ATG.....	60
3.4. Etude par RMN	61
3.5. Influence de la réhydratation.....	67
4. MIL-88(Sc)	73
4.1. Description structurale	73
4.2. Synthèse	73
4.3. Etude préliminaire par DRX-HT et ATG.....	73
4.4. Etude par RMN	75
4.5. Calculs <i>ab initio</i> de paramètres RMN	80
5. Etude du MIL-100(Sc).....	83
5.1. Description structurale	84
5.2. Synthèse	85
5.3. Etude préliminaire par DRX-HT et ATG.....	85
5.4. Etude par RMN	86
6. Conclusion	93
7. Bibliographie.....	95
CHAPITRE III - ETUDE APPROFONDIE DE LA RESPIRATION DU MIL-53(AL) PAR DES TECHNIQUES AVANCEES DE RMN	101
1. La famille des MIL-53.....	101
1.1. Le phénomène de respiration	101
1.2. Le MIL-53(Al)	101
1.3. Caractérisation des formes du MIL-53(Al) par DRX.....	104
1.4. Etude préliminaire par ATG et thermodiffraction.....	106
2. Identification des phases du MIL-53(Al) par RMN 1D.....	108
2.1. MIL-53(Al)- <i>as</i>	109
2.2. MIL-53(Al)- <i>lp</i>	110
2.3. MIL-53(Al)- <i>np</i>	110
3. Mesure des couplages dipolaires ¹³C-²⁷Al par RMN des solides	111
3.1. Résultats expérimentaux	111
3.2. Simulations	112

3.3.	Comparaison des données calculées et expérimentales.....	115
3.4.	Localisation de H ₂ BDC libre dans le MIL-53(Al)-as	117
4.	Etude du MIL-53(Al) par RMN ¹²⁹Xe.....	120
4.1.	RMN du Xénon.....	121
4.2.	Préparation de l'échantillon : insertion du xénon.....	121
5.	Caractérisation du MIL-53(Al) par RMN ¹²⁹Xe	122
5.1.	RMN 1D ¹²⁹ Xe statique en fonction de la température	122
5.2.	RMN 1D ¹²⁹ Xe MAS en fonction de la température	126
6.	Phénomènes dynamiques dans le MIL-53(Al).....	129
6.1.	Expériences RMN de polarisation croisée ¹ H→ ¹²⁹ Xe.....	129
6.2.	Mise en évidence d'un échange chimique du xénon entre les formes <i>-np</i> et <i>-lp</i> du MIL-53(Al) 131	
7.	Conclusion.....	136
8.	Bibliographie.....	138
CHAPITRE IV - ETUDE DE LA STABILITE DU HKUST-1 : EFFET DE LA VAPEUR D'EAU ET DE LA TEMPERATURE.....		143
1.	Introduction : MOF et vapeur d'eau	143
2.	Le HKUST-1	144
2.1.	Description structurale	144
2.2.	Synthèse	145
2.3.	Stabilité thermique du HKUST-1.....	145
3.	Etude de la stabilité d'un MOF à la vapeur d'eau.....	147
3.1.	Descriptif expérimental.....	147
3.2.	Conditions d'échantillonnage.....	148
4.	Caractérisation du composé HKUST-1 initial	149
4.1.	DRX.....	149
4.2.	Adsorption d'azote à 77 K	149
4.3.	IR	150
4.4.	Caractérisation par RMN	151
5.	Influence de la température en condition sèche	154
5.1.	MEB.....	154
5.2.	DRX	154
5.3.	Adsorption d'azote à 77 K	155
5.4.	IR	156
5.5.	RMN	156
5.6.	Discussion	158
6.	Influence de la vapeur d'eau.....	159
6.1.	MEB.....	159
6.2.	DRX	160
6.3.	Adsorption d'azote à 77 K	161
6.4.	IR	162
6.5.	RMN	163
6.6.	Discussion	165
7.	Cinétique de décomposition du HKUST-1 à 100 °C sous flux de vapeur d'eau.....	165
7.1.	MEB.....	166
7.2.	DRX	167
7.3.	Adsorption d'azote à 77 K	168
7.4.	IR	169
7.5.	RMN	170
7.6.	Discussion	174
8.	Conclusion	176
9.	Bibliographie.....	177
CHAPITRE V - METHODOLOGIE RMN : COMPARAISON DES SEQUENCES D-R-INEPT ET PRESTO.....		183
1.	Introduction	183
2.	Conclusion	212
CONCLUSION GENERALE		215
PERSPECTIVES		217
ANNEXES		219

Glossaire

Afin de simplifier la lecture de ce manuscrit, les abréviations, acronymes ainsi que les notations des paramètres RMN employés sont listés ci-dessous.

Acronymes

Abréviation	Définition
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
HKUST	<i>Hong-Kong University of Sciences & Technology</i>
IRMOF	<i>Isoreticular MOF</i>
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
PSM	<i>Post-Synthetic Modification</i>
RF	Radio Fréquence
RH	Pourcentage d'humidité relative (%)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
UiO	<i>University of Oslo</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

Techniques d'analyse

Abréviation	Définition
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	(Surface spécifique de) Braunner, Emmett et Teller
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DNP	<i>Dynamic Nuclear Polarisation</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
DRX-HT	Diffraction des Rayons X en température
IR	Spectroscopie InfraRouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire

Ligands organiques

Abréviation	Définition
H₂BDC	Acide téréphtalique ou acide 1,4 benzène-dicarboxylique
H₃BTC	Acide trimésique ou acide 1,3,5 benzène-tricarboxylique
H₃BTB	Acide 1,3,5-tris(4-carboxyphényle)-benzène
(OH)₂-H₂BDC	Acide 2,5-dihydroxytéréphtalique ou Acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzène-dicarboxylique

Expériences RMN utilisées

Abréviation	Définition
CPMAS	<i>Cross Polarization Magic Angle Spinning</i>
CW	<i>Continuous Wave</i>
DEMAs	<i>Direct Excitation Magic Angle Spinning</i>
D-HMQC	<i>Dipolar Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation</i>
D-R-INEPT	<i>Dipolar-mediated Refocused Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer</i>
EXSY	<i>EXchange Spectroscopy</i>
HETCOR	<i>HETeronuclear CORrelation</i>
IR	<i>Inversion Recovery</i>
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MQMAS	<i>Multiple Quantum Magic Angle Spinning</i>
PRESTO	<i>Phase-shifted Recoupling Effects a Smooth Transfer of Order</i>
REDOR	<i>Rotational-Echo DOuble-Resonance</i>
SIR	<i>Selective Inversion Recovery</i>
SPINAL-64	<i>Small Phase INcremental Alternation avec 64 Phases</i>
S-RESPDOR	<i>Symmetry based - Rotational Echo Saturation Pulse DOuble Resonance</i>
TEDOR	<i>Transferred-Echo DOuble Resonance</i>
TPPM	<i>Two Pulse Phase Modulation</i>

Paramètres RMN

Abréviation	Définition
AN	Abondance Naturelle d'un isotope (en %)
B_0	Valeur du champ magnétique externe (en T)
C_Q	Constante de couplage quadripolaire (en MHz)
CSA	<i>Chemical Shift Anisotropy</i> , anisotropie de déplacement chimique
δ_{aniso}	Valeur du déplacement chimique anisotrope
δ_{iso}	Valeur du déplacement chimique isotrope
F_2 et F_1	Dimension directe (F_2) et indirect (F_1) en RMN 2D
$\gamma(^A\text{X})$	Rapport gyromagnétique de l'isotope ^AX (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$)
I et S	Valeur du spin nucléaire d'un spin abondant I et dilué S
k_{exch} (ou v_{exch})	Vitesse (ou fréquence) d'échange (en s^{-1} ou Hz)
η_{CSA}	Paramètre d'asymétrie du tenseur de CSA
η_Q	Paramètre d'anisotropie quadripolaire
NS	Nombre de scans
T_1	Temps de relaxation longitudinale (en s)
$T_{1\rho}$	Temps de relaxation dans le repère des axes tournants (en s)
T_2	Temps de relaxation transverse (en s)
t_{exp}	Durée totale d'enregistrement d'un spectre
T_{amb}	Température ambiante
T_R	Durée d'une période de rotor (en s)
τ_{CP}	Durée du <i>spin lock</i> en polarisation croisée (en ms)
τ_{rec}	Durée du recouplage dipolaire hétéronucléaire (en ms) (SR4_2^1 , SFAM_1 , REDOR...)
τ_{RD}	Durée de recyclage (en s)
τ_{mix}	Durée d'échange chimique (μs à ms)
ν_R	Vitesse ou fréquence de rotation MAS (en kHz)
ν_{RF}	Valeur de champ RF (en kHz)

Introduction générale

Introduction générale

Depuis leur découverte à la fin des années 80, les composés de type *Metal-Organic Frameworks* (MOF) ont eu un impact important dans de nombreux domaines de recherches tels que l'adsorption de gaz, le biomédical ou la catalyse. Cet intérêt est lié à leurs propriétés uniques incluant leur grande porosité et leur versatilité.

Mais, malgré l'engouement de la communauté scientifique pour ces solides, ils sont toujours peu souvent utilisés dans des procédés industriels en comparaison avec les autres solides microporeux (zéolites et charbons actifs) à cause de leur plus faible stabilité thermique et chimique.

Les transformations structurales associées aux différentes propriétés des MOF (adsorption, respiration, activité catalytique...) sont souvent complexes à identifier. En effet, l'apparition de défauts structuraux en faible proportion (tel que la variation de coordinence du métal), le caractère dynamique associé au piégeage de molécules ou l'effet de l'eau sur la charpente poreuse peuvent être difficiles à étudier. Une caractérisation plus précise de ces matériaux pourrait permettre de mieux comprendre la relation structure/propriété. Cette dernière pourra alors permettre de modifier la structure des MOF dans le but de moduler leurs propriétés.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour suivre ces transformations et évaluer le comportement des MOF dans des conditions particulières comme la Diffraction des Rayons X (DRX), la mesure de porosité, la spectroscopie infrarouge, ou la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Parmi ces techniques, la RMN des solides apparaît comme un outil de choix grâce à sa capacité à sonder l'environnement local des noyaux. La RMN peut notamment mettre en évidence des transformations structurales ou des phénomènes dynamiques.

Dans le cadre de l'étude de la résistance des MOF en présence d'eau, un projet ANR (Agence Nationale de la Recherche) a été obtenu en 2014 par Frédérique Pourpoint (H₂O-MOF-NMR) et a financé ce travail de thèse. Ce projet a pour but d'étudier par RMN de l'état solide, le comportement de certains MOF, notamment en présence d'eau. Il repose sur les compétences complémentaires développées à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de Lille dans deux équipes de recherche : RM2I (RMN et Matériaux Inorganiques) et MATHYB (MATériaux HYBrides).

Les thématiques portées par Olivier Lafon et Frédérique Pourpoint dans l'équipe RM2I concernent le développement méthodologique et l'application de nouvelles méthodes en RMN des solides. Ces dernières sont alors utilisées pour la caractérisation avancée de matériaux fonctionnels. Ces méthodes incluent par exemple la réalisation de séquences adaptées à l'étude de noyaux de fréquences proches en RMN ou bien l'utilisation de la technique de polarisation dynamique nucléaire. Pour l'équipe MATHYB, un des sujets de

recherche de Christophe Volkringer concerne l'utilisation de MOF pour la capture de radionucléides (I₂, Xe, Kr, U, Th, Ru ...) et leur stabilité dans le cas d'un accident nucléaire.

Le sujet de thèse qui m'a été confié s'est donc retrouvé à l'interface de ces deux équipes et avait plusieurs objectifs :

- Apport de la RMN dans la caractérisation locale des MOF incluant :
 - Changement de coordinence,
 - Évolution de structure en fonction de la température,
 - Observation de la dynamique,
 - Influence de la présence du xénon dans les pores,
 - Localisation de précurseurs en excès dans les pores.
- Etude du comportement des composés hybrides poreux en conditions sévères
 - En présence d'eau
 - À haute température

Afin de présenter les travaux menés durant cette thèse, ce manuscrit se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une introduction au domaine des MOF et aux applications envisagées pour ces matériaux. Différentes transformations structurales, telles que le phénomène de respiration y seront abordées. La problématique de la résistance des MOF y est également présentée, notamment dans le cas de la présence d'eau. Cette partie est suivie par une description des faits marquants de la littérature concernant l'utilisation de la RMN pour la caractérisation des solides poreux de type MOF. Enfin les principales expériences RMN employées pendant ce travail de thèse sont présentées.

La première étude s'est intéressée aux transformations structurales dans des MOF à base de scandium, et sera l'objet d'un deuxième chapitre. Ce travail met en avant les capacités de la RMN à sonder l'environnement local du ⁴⁵Sc et notamment les changements de coordinence observés lors de la déshydratation des matériaux. Ces observations sont réalisées grâce à l'enregistrement de spectres RMN haute-résolution permis par l'utilisation de hauts champs magnétiques et d'expériences de type MQMAS. Ces spectres sont complétés par des cartes de corrélation hétéronucléaires *D*-HMQC ⁴⁵Sc{¹H}. Cette étude a notamment permis d'identifier le changement de coordinence du scandium lors de la déshydratation, passant d'une coordinence VI à un environnement pentacoordiné. En outre, la structure cristallographique a pu être vérifiée grâce à des mesures de distances ¹³C-⁴⁵Sc *via* l'association de la méthode S-RESPDOR avec séparateur de fréquences.

Dans le troisième chapitre, la RMN est utilisée pour suivre les transformations structurales provoquées par la respiration du MIL-53 (Al). Les distances ¹³C-²⁷Al sont mesurées grâce à la méthode S-RESPDOR, ainsi qu'un séparateur de fréquences. Cette méthode est également employée pour localiser l'acide téréphtalique piégé au sein des pores après la synthèse du MIL-53(Al). Cette détermination est appuyée par des simulations de dynamique de spin réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON. La RMN ¹²⁹Xe est également

utilisée afin d'identifier les formes du MIL-53(Al) en fonction de la température. La mobilité du xénon à basse température dans ce matériau hybride est également discutée. Enfin, les phénomènes dynamiques d'adsorption du xénon sont suivis à température ambiante par spectroscopie d'échange (EXSY). La méthode de l'inversion sélective est également utilisée pour mesurer la vitesse d'échange du xénon.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la résistance des MOF à la vapeur d'eau. Le développement d'un banc expérimental a permis la mise en contact d'un solide avec un flux contrôlé de vapeur d'eau et à différentes températures. L'étude de la résistance du composé modèle HKUST-1 à la vapeur d'eau est alors réalisée et les produits de sa décomposition sont identifiés. La cinétique de dégradation de ce MOF est également réalisée et les espèces intermédiaires sont observées par RMN lors de l'hydrolyse du HKUST-1. Un défi pour la caractérisation RMN de ce MOF est qu'il contient des ions Cu(II) paramagnétiques.

Le dernier chapitre correspond au développement méthodologique de la séquence *D-R-INEPT* pour transférer l'aimantation des protons vers les noyaux quadripolaires. Cette séquence pourra notamment être utile pour l'étude par DNP-RMN des MOF. Ce chapitre se présente sous la forme d'une publication scientifique soumise au *Journal of Magnetic Resonance - Elsevier*. Nous avons comparé l'efficacité de la séquence *D-R-INEPT* à celle de la séquence *PRESTO* qui a été récemment appliquée pour transférer l'aimantation des protons vers les noyaux quadripolaires dans les expériences DNP-RMN. Cette comparaison se base (i) sur des simulations de dynamique de spins réalisées à l'aide du logiciel *SIMPSON* et (ii) sur des spectres expérimentaux enregistrés sur différents composés modèles.

Ce manuscrit se termine par une conclusion de ces trois années de travail de thèse. Celle-ci abordera les différentes perspectives envisagées pour continuer l'étude des MOF par RMN des solides et notamment pour l'évaluation de leur résistance à l'eau.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I - Etude bibliographique

1. Les MOF

Les solides poreux sont une classe de matériaux ayant différents types de structure et dont la spécificité réside dans la présence d'espaces à une, deux ou trois dimensions appelés pores. L'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) définit trois types de matériaux poreux en fonction du diamètre des pores (\AA_p) internes :^{1,2}

- Les matériaux microporeux ($\text{\AA}_p < 2 \text{ nm}$),
- Les matériaux mésoporeux ($2 \text{ nm} < \text{\AA}_p < 50 \text{ nm}$),
- Les matériaux macroporeux ($\text{\AA}_p > 50 \text{ nm}$).

Cependant, cette classification ne renseigne pas sur la nature de la charpente formant la porosité. Différentes familles de matériaux poreux peuvent être classées en fonction de la nature chimique de leur charpente (organique, inorganique ou hybride), mais également en fonction de l'ordre positionnel des atomes (cristallin, régulier ou amorphe). Ainsi, des matériaux cristallins, tels que les zéolites³ et les *Metal-Organic Frameworks* (MOF),⁴ présentent une organisation tridimensionnelle régulière, alors que les argiles et nanotubes de carbone sont dotés de réseaux poreux hiérarchisés, mais sans pour autant avoir une structure cristalline. Enfin, des matériaux amorphes peuvent être cités tels que les silices poreuses ou encore les charbons actifs,⁵⁻⁷ dont les tailles de pores peuvent varier du micro- au macropore dans un même matériau.⁷

1.1. Structure et rationalisation

Les *Metal-Organic Frameworks* sont des matériaux généralement microporeux cristallins à la charpente hybride (organique-inorganique).⁸ Ces matériaux ont été découverts à la fin des années 1980^{9,10} et sont également appelés polymères de coordination poreux (PCP = *Porous Coordination Polymers*). Le premier matériau de type MOF est attribué à Robson en 1989 et présente un réseau hybride organique-inorganique tridimensionnel⁹ de formule $\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]_n^{n+}$ et ayant une topologie analogue à celle de l'adamantane. La structure des MOF s'organise autour d'entités inorganiques isolées appelées SBU (*Secondary Building Unit*), liées entre elles par des entités organiques polydentées appelées ligands, généralement de type carboxylate ou N-donneur.¹¹

Une SBU peut se composer d'un cation métallique seul, d'un *cluster* isolé (dimère, trimère...), de chaînes infinies ou de plans, voire d'édifices tridimensionnels.⁴ La grande diversité de cations et de ligands utilisés conduit à une large gamme de MOF, aux topologies et aux diamètres de pores variés (de quelques nm à plusieurs μm). De plus, la surface interne est généralement importante ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), conduisant à des capacités de stockage inégales.^{4,12}

En 2004, Kitagawa *et al.* ont proposé une classification des MOF (Figure I. 1).^{13,14} Dans les matériaux de première génération, la structure présente des pores, pouvant accueillir des molécules hôtes (solvant notamment). Cependant, ces matériaux s'effondrent lorsque ces dernières sont éliminées. La seconde génération présente une structure rigide et une porosité permanente, qui peut être exploitée après l'élimination des molécules hôtes. Enfin, la troisième génération possède des réseaux flexibles, susceptibles de répondre et de s'adapter réversiblement à un stimulus externe (pression, température, changement de solvant), en modulant, par exemple, la taille des pores.

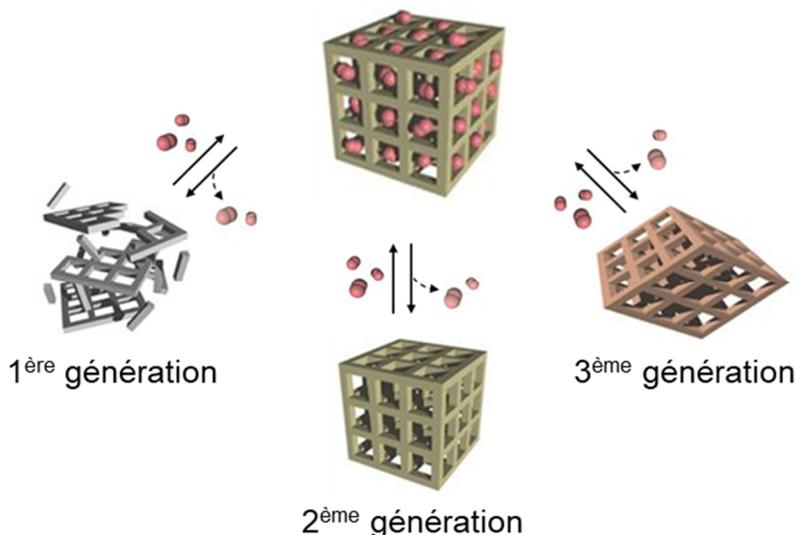


Figure I. 1- Illustration des générations de MOF proposées par Kitagawa *et al.*¹³ en fonction de leur comportement vis-à-vis de la désolvatation.¹⁴

Plusieurs approches ont été développées concernant l'élaboration de nouveaux matériaux de type MOF (Figure I. 2). La première, nommée chimie isoréticulaire est développée par les équipes de Yaghi et O'Keefe.¹⁵ Elle permet de moduler la porosité des matériaux en modifiant uniquement la longueur du ligand. L'emploi de ligand organique contenant des groupements fonctionnels conduit à l'incorporation de ces fonctions dans la porosité du MOF, sans modification de sa structure. Il est alors nécessaire de s'assurer que les groupements fonctionnels supplémentaires ne se lient pas aux briques inorganiques et restent disponibles dans les pores du matériau. La seconde stratégie s'appelle la chimie d'échelle et a été proposée par Férey.¹⁶ Celle-ci rationalise la formation de nouvelles structures par l'emploi de briques organiques ou inorganiques (*Building Units*), qui sont assemblées en solution pour former les différentes architectures des MOF. Enfin, une dernière approche nommée modification post-synthèse (PSM = *Post-Synthetic Modification*) et développée par le groupe de Cohen,¹⁷ concerne la modification du ligand de la charpente hybride par des réactions de chimie organique, après la synthèse du MOF.¹⁸⁻²¹

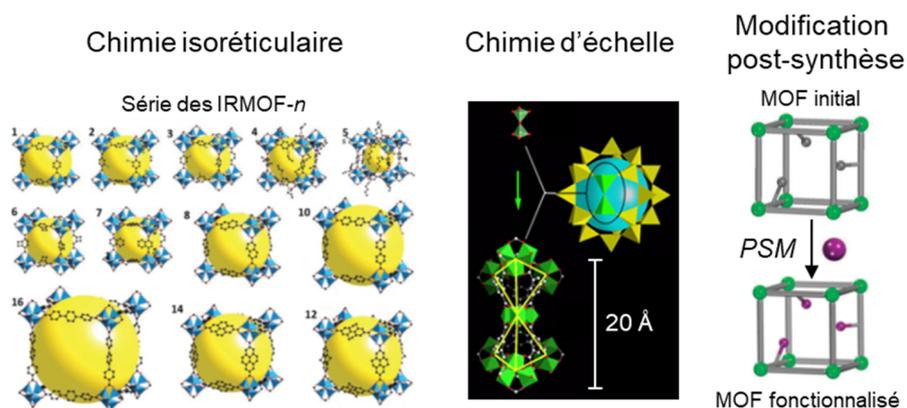


Figure I. 2- Illustration des concepts de chimie isoréticulaire²² avec la série des IRMOF-*n*, de chimie d'échelle¹² et de modification post-synthèse (PSM).¹⁸

Actuellement plus de 20 000 structures de MOF sont recensées dans la *Cambridge Structural Database*.^{23,24} Parmi ces nombreux composés, certains ont reçu une attention particulière, pour leur topologie « modèle », leur porosité importante et leur intérêt industriel. Ces matériaux de référence incluent de manière non exhaustive : le MOF-5,²⁵ le MIL-53^{26,27} (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier), le MIL-100,^{28,29} le HKUST-1³⁰ (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*) et le UiO-66³¹ (UiO = *University of Oslo*). Hormis le MOF-5, ces composés ont également été les principaux composés hybrides poreux étudiés lors de ce travail de thèse. Une description détaillée de leur structure respective sera donnée dans les chapitres qui leur sont consacrés.

1.2. Une propriété particulière : la respiration

Certains composés MOF ont été à l'origine de la découverte de nouvelles propriétés étonnantes comme par exemple le phénomène de respiration. Cette flexibilité structurale résulte d'un effet coopératif de la partie inorganique et des ligands organiques qui sont capables de mouvement de torsion ou de flexion.³² Des transitions entre différents états d'ouverture des pores peuvent alors être observées et se traduisent par une évolution des paramètres de la maille cristalline. Différents modes de flexibilité³³ ont ainsi pu être observés tels que la respiration (*breathing*), le gonflement (*swelling*) ou l'ouverture de porte (*gateopening*) (Figure I. 3). Des MOF représentatifs de ces trois modes sont : les MIL-53^{26,27}, le MIL-88³⁴ et le $[\text{Cu}((\text{OH})_2\text{-BDC})_2(4,4'\text{-BPY})].\text{H}_2\text{O}$,³⁵ (avec $(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{BDC}$ = acide 2,5-dihydroxybenzoïque et 4,4'-BPY = 4,4'-bipyridine). Dans les MIL-53 et MIL-88, une variation du volume³² est observée alors que le $[\text{Cu}((\text{OH})_2\text{-BDC})_2(4,4'\text{-BPY})].\text{H}_2\text{O}$ se caractérise par le passage d'une structure initialement non poreuse vers une structure poreuse.³⁵ Le matériau MIL-53^{26,27,36} a ainsi été largement étudié afin de mieux comprendre cette propriété surprenante.

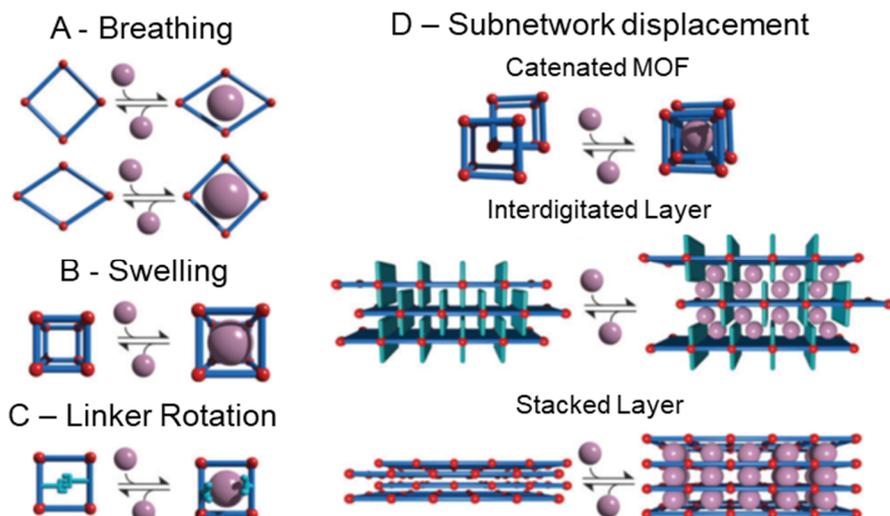


Figure I. 3- Reproduction de la classification des différents modes de flexibilité dans les MOF d'après Schneemann *et al.*³³

Ce phénomène suscite toujours un large intérêt auprès de la communauté scientifique, comme en attestent les nombreuses revues scientifiques liées à la description et la compréhension de ce phénomène.^{33,37-39}

Dans le MIL-53, la première transition de phases observée résulte de l'élimination de l'acide téréphtalique qui s'est retrouvé piégé dans les pores lors de la synthèse. Une fois les pores évacués, deux formes du matériau sont observées en fonction de l'ouverture des canaux. La phase ouverte est dénotée *lp* (*lp = large pores*) et correspond à l'ouverture maximale des canaux, alors que la forme *np* (*np = narrow pores*) correspond au plus petit diamètre des pores. Ces formes peuvent ensuite être mises en évidence lors de l'hydratation des composés (Figure I. 4).²⁷ Les phénomènes d'adsorption-désorption de différentes espèces liquides ou gazeuses (CO_2 , Xe, CH_4 , H_2 ...) peuvent également induire cette respiration tout comme la température ou une contrainte mécanique.⁴⁰⁻⁴²

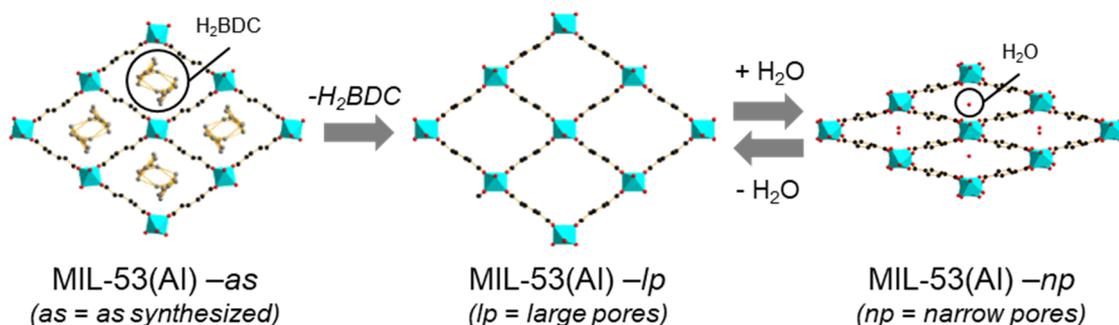


Figure I. 4- Illustration du phénomène de respiration dans le MIL-53(Al) avec ses trois principales formes.

L'étude de cette propriété par adsorption de xénon et RMN (^1H , ^{13}C , ^{129}Xe) sera étudiée par la suite dans le chapitre III.

1.3. Applications potentielles des MOF

Depuis la découverte des MOF, de nombreuses applications ont été envisagées pour ces matériaux^{43,44} telles que la catalyse,⁴⁵ l'administration de médicaments,⁴⁶ la séparation de gaz,⁴⁷ le stockage de gaz stratégique (H_2 ,⁴⁸ CH_4 ⁴⁹, CO_2 ⁵⁰) ou encore la réfrigération par adsorption⁵¹ et les pompes à chaleur.⁵²

Cet engouement se traduit par la production et commercialisation de certaines phases par de grandes sociétés comme BASF et Sigma-Aldrich. Ainsi, les MOF : MIL-53(Al), MOF-5(Zn), IRMOF-8(Zn) et HKUST-1(Cu) sont disponibles sous les dénominations commerciales Basolite™ A100, Basolite™ Z100H, Basolite™ Z200H et Basolite™ C300, respectivement. Une version du MIL-53(Al) employant le ligand fumarate est également disponible sous la dénomination Basolite™ A520.^{44,53,54}

Cependant, le déploiement de matériaux poreux de type MOF dans des procédés industriels reste encore très limité. Ce frein vis-à-vis des MOF peut s'expliquer par une stabilité (thermique et chimique) plus faible que celle des solides inorganiques (zéolite et charbons actifs) habituellement utilisés dans l'industrie.

2. Stabilité des MOF

2.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des MOF est généralement associée à la dégradation de la liaison entre le centre métallique et le ligand organique. Suite à cette rupture, la décomposition thermique du ligand intervient. En conséquence, les paramètres les plus importants pour améliorer la stabilité thermique sont la force de la liaison métal-ligand ainsi que le nombre de ligands lié à un même centre métallique (ou *cluster*).⁵⁵ Les composés à base de métaux divalents sont réputés pour présenter des stabilités thermiques relativement faibles (~300 °C).²⁵ A l'inverse, les métaux trivalents et tétravalents peuvent être stables jusqu'à 500 °C, comme par exemple les solides MIL-53(Al) et UiO-66(Zr).^{27,31} Cette décomposition de la structure en fonction de la température peut être suivie par différentes techniques telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou bien la diffraction des rayons X en température (DRX-HT).⁵⁵

2.2. Stabilité MOF en présence d'eau

2.2.1. Cas général

Paramètres influençant la stabilité

L'étude de l'effet de l'eau sur la charpente d'un composé poreux de type MOF est essentielle afin de déterminer les applications potentielles de ce matériau. Cette molécule peut en effet se trouver en compétition pour l'adsorption de molécules dans la charpente poreuse, mais est également capable d'engendrer la destruction du solide par le phénomène d'hydrolyse. Par exemple, la constatation de l'instabilité à l'eau (liquide ou vapeur) des premières phases telles que le MOF-5 a très vite interpellé la communauté scientifique sur ce dernier phénomène.^{56,57}

En 2009, Low *et al.*⁵⁸ réalisent une première étude sur le comportement de différents MOF vis-à-vis de leur hydratation en fonction de la température. Une carte de la stabilité hydrothermale de ces MOF a alors été établie (Figure I. 5).

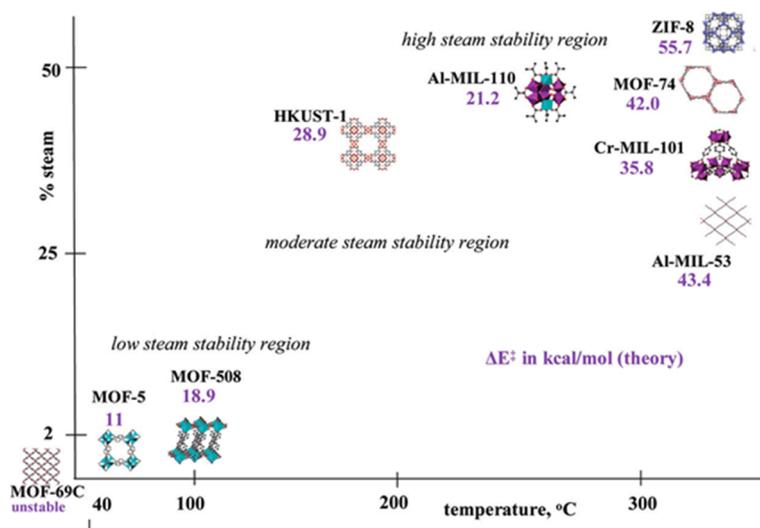


Figure I. 5- Représentation graphique de la stabilité des MOF évaluée par Low *et al.*⁵⁸ La position correspond à la stabilité maximale du composé évaluée par DRX sur poudre après une exposition à une fraction de vapeur pour une température donnée. La valeur en violet correspond à l'énergie d'activation (kcal/mol) calculée dans le cas d'un endommagement par déplacement de ligand.

Ces travaux basés sur une approche à la fois théorique et expérimentale,⁵⁸ ont ainsi montré que l'augmentation de la charge ou de la coordinence du cation métallique (dans le cas des coordinences IV et VI) permet d'améliorer la stabilité des matériaux testés. Ainsi, les MOF à base de métaux hexacoordinés trivalents comme les MIL-53(Al) et MIL-101(Cr) présentent une bonne stabilité hydrothermale. A l'inverse, les MOF composés de métaux divalents tétracoordinés tel que le Zn présentent les plus faibles stabilités (cas du MOF-5). Cette étude a également permis de mettre en évidence deux mécanismes d'endommagement : l'hydrolyse et le déplacement de ligand.

Une revue réalisée en 2014 par Canivet *et al.*⁵⁹ permet de mieux appréhender les phénomènes liés à l'adsorption de l'eau dans les MOF. Les auteurs ont montré notamment l'influence du pH en milieu aqueux, ainsi que la relation entre la structure des MOF et leur stabilité. Les effets d'encombrement stérique et électronique au niveau des liaisons métal-ligand (M-O) de la charpente sont également discutés. La force de la liaison M-O est directement corrélée à partir de l'énergie de liaison mais également à l'acidité du centre métallique et à la basicité du ligand. L'augmentation de ces deux paramètres permet ainsi de créer des liaisons M-O thermodynamiquement plus résistantes. Cette propriété explique alors la résistance des MOF employant des carboxylates ($pK_a \approx 3,5$) et des acides de Lewis forts (Al(III) et Cr(III)), comme par exemple les MIL-53 ou MIL-100. De même, l'utilisation de ligand de type azolates ($pK_a = 14$) permet de générer des structures résistantes à l'eau comme le ZIF-8 (ZIF = Zeolitic Imidazolate Framework), bien que ce dernier emploie un métal divalent (Zn(II)). Les aspects cinétiques sont également abordés et mettent en avant l'effet de la fonctionnalisation pour la protection de la liaison M-O et

la limitation du phénomène d'hydrolyse. Enfin, la labilité du métal, i.e. sa réactivité, est également annoncée comme un paramètre à prendre en compte pour l'étude de la résistance d'un MOF à l'eau. Une seconde revue réalisée par Burtch *et al.*,²⁴ a dressé un état de l'art très exhaustif de la résistance des MOF en présence d'eau. La présence de groupements fonctionnels sur le ligand est largement étudiée. Les matériaux étudiés sont classés en fonction de leur stabilité thermodynamique ou cinétique (HKUST-1, MIL-100(Fe, Al et Cr), MIL-101(Cr), MIL-53(Cr, Al, Fe et Ga) ou UiO-66(Zr)).

Stabilité thermodynamique vs. cinétique

Un organigramme conceptuel a été proposé afin d'estimer la stabilité d'un MOF en fonction de ses paramètres structuraux les plus élémentaires (Figure I. 6).²⁴ Ces derniers peuvent être obtenus directement à partir de la structure ou bien par modélisation moléculaire. Cette approche doit permettre la rationalisation de la stabilité d'un composé hybride à partir d'une classification des paramètres élémentaires qui la définissent. La stabilité d'un MOF peut alors être thermodynamique ou bien cinétique.

La stabilité thermodynamique est, intrinsèquement, la première qui doit être considérée. Celle-ci se définit à partir de deux notions. La première est directement liée à la capacité du centre métallique à réagir avec l'eau. La force de la liaison métal-ligand est alors mise en avant et les différents facteurs qui la gouvernent sont classés, par ordre d'importance décroissante : basicité et nombre de ligand, degré d'oxydation et rayon ionique du métal. La seconde notion est liée au caractère labile de l'eau vis-à-vis du centre ou *cluster* métallique. Les facteurs la définissant sont alors: le potentiel redox du métal, la valeur de la différence d'énergie liée à la formation d'une liaison entre le métal et H₂O, la stabilité relative du complexe de transition potentiellement formé entre le métal et l'eau (série de Irving-Williams)⁶⁰ et enfin les cinq règles de Pauling⁶¹ gouvernant la géométrie des complexes de coordination.

Bien que la stabilité d'une structure puisse être prédite par la thermodynamique, sa cinétique de dégradation doit être suffisante pour que l'endommagement du MOF se produise. Le premier paramètre à considérer est alors l'hydrophobicité du MOF. Cette dernière pouvant se distinguer en deux étapes : la possibilité pour l'eau à être adsorbée dans les pores, puis la capacité de l'eau à s'accumuler à proximité du centre métallique. Le dernier paramètre est relié à l'encombrement stérique présent au niveau du centre métallique ou bien du ligand labile. Ces dernières conditions peuvent alors gouverner les capacités de l'eau à atteindre le centre métallique et la liaison M-O afin de pouvoir hydrolyser cette dernière ou engendrer une réaction de déplacement de ligand.

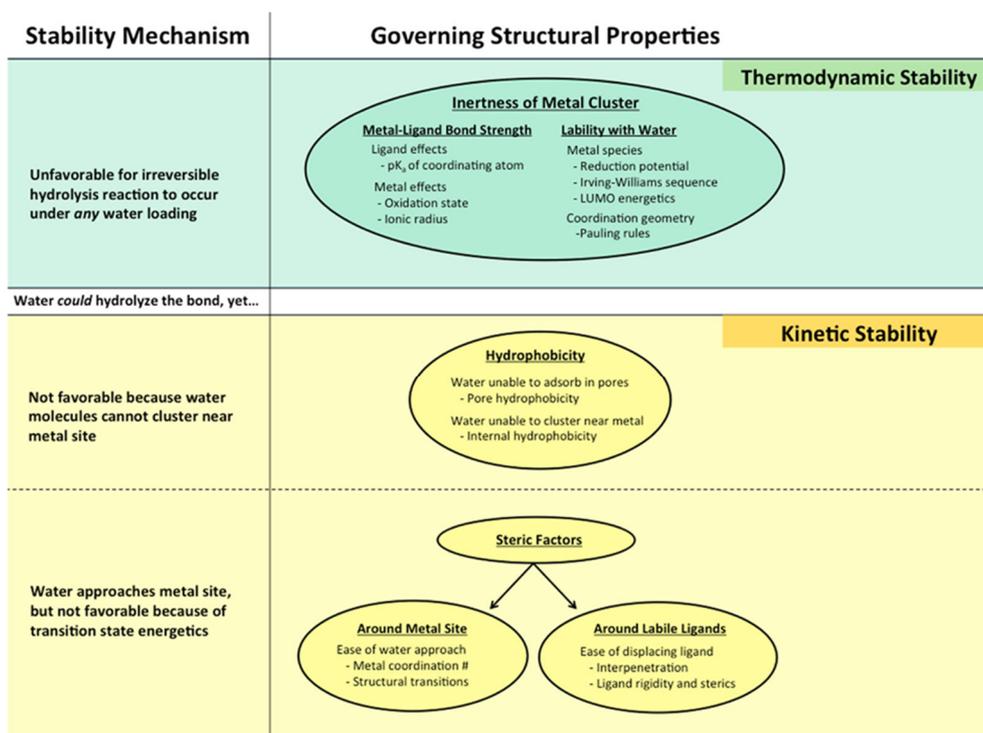


Figure I. 6- Reproduction de l'organigramme des facteurs structurels déterminants pour la stabilité des MOF à l'eau proposée par Burch *et al.*²⁴

L'organigramme proposé par Burch *et al.*²⁴ résume ainsi toutes ces notions et doit se lire de haut en bas afin de rencontrer les paramètres dans l'ordre d'importance décroissante (Figure I. 6). La rencontre d'un paramètre favorable rend, à priori, l'évaluation des suivants obsolète. Cette méthode d'évaluation, bien que très complète, reste complexe à mettre en œuvre si certains paramètres sont difficiles à évaluer.

Réaction d'endommagement proposés

Plusieurs réactions d'endommagement sont proposés par Low *et al.*⁵⁸ Le mode d'endommagement par déplacement de ligand est résumé comme l'insertion d'une molécule d'eau dans la liaison métal-ligand (M-O) de la charpente.⁵⁹ Cette réaction conduit alors à la formation d'un cation hydraté et à la libération d'une forme libre du ligand (déprotoné) selon la réaction suivante :



La seconde réaction correspond à une réaction d'hydrolyse de la liaison métal-ligand. L'eau se dissocie pour former un cation hydroxylé et le ligand libéré est converti dans sa forme protonée selon la réaction suivante :



Les méthodes d'évaluation de la résistance à l'eau des MOF et les techniques employées pour la mettre en évidence sont également discutés.^{24,59} Ainsi, les techniques habituelles sont la DRX sur poudre pour l'évaluation de la cristallinité et l'adsorption d'azote à 77 K

pour les mesures de porosités. Cependant, des informations contradictoires peuvent être parfois obtenues si seules ces deux méthodes sont employées. Canivet *et al.*⁵⁹ proposent alors de compléter ces analyses par des isothermes d'adsorption d'eau. Des cycles d'adsorption-désorption permettraient de mettre en évidence l'instabilité des structures ainsi que de mesurer le caractère hydrophile-hydrophobe du matériau.

2.2.2. Cas particulier du HKUST-1

Le caractère hydrophile du HKUST-1, lié à la présence des sites d'adsorption privilégiés de l'eau sur le motif *paddle-wheel* (Figure I. 7), a permis de démontrer le potentiel de ce composé hybride poreux pour la détection de l'eau.⁶² Ce solide apparaît aujourd'hui comme le MOF de choix pour l'étude des effets de l'hydratation et sera le matériau principal étudié dans le chapitre IV.

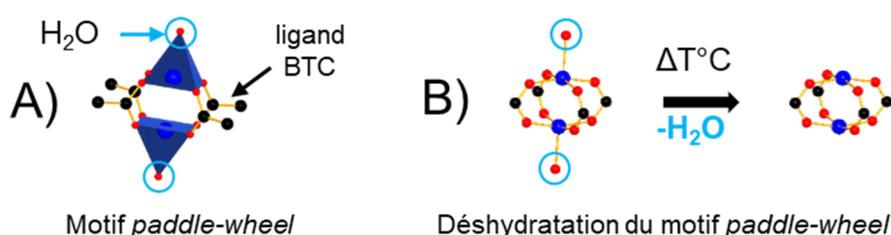


Figure I. 7- A) Représentation du motif *paddle-wheel* B) Mécanisme de déshydratation du motif *paddle-wheel* dans le HKUST-1. Couleurs des atomes : bleu cuivre, rouge oxygène, noir carbone.

La littérature rapporte une stabilité thermique du HKUST-1 comprise entre 250 et 350 °C.^{30,63} Cependant, cet intervalle de température doit être considéré avec précaution car plusieurs études indiquent également l'endommagement de la structure dès 70 °C.^{64,65} Schlesinger *et al.*⁶⁴ ont montré que la stabilité du HKUST-1 est dépendante de son hydratation. Alors que le matériau déshydraté est endommagé à partir de 320 °C, la structure hydratée se décompose dès 110°C pour former un autre trimésate de cuivre de formule $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁶⁶ En outre, la structure du HKUST-1 est stable lorsqu'il est exposé à l'air et température ambiante pour une courte durée (jusqu'à 10 h). Cependant, il se décompose partiellement après six mois, ce qui se traduit par une diminution de 60 % de sa surface spécifique.⁶⁷ Ce type de décomposition est également observé lors de l'immersion du HKUST-1 dans l'eau pure pendant 24 h à T_{amb} et à 50 °C.⁶² Gul-El-Noor *et al.*⁶⁸ ont également montré par RMN des solides (¹H et ¹³C) que le HKUST-1 est stable pendant au moins 60 jours, lorsque seul 0,5 mol d'eau est adsorbée par mole de cuivre dans le matériau. Mais lorsque la quantité d'eau adsorbée atteint 0,75 mol par mole de cuivre, la structure du HKUST-1 est altérée après 6 jours à température ambiante.

La séparation de la vapeur d'eau contenue dans un flux^{69,70} est également avancée comme possible application du HKUST-1. Cet intérêt a motivé différentes études dédiées aux effets de la vapeur d'eau ou de l'humidité ambiante sur la structure du HKUST-1.^{58,67-69,71-76} Low *et al.*⁵⁸ ont été les premiers à s'intéresser, par DRX sur poudre, au comportement du

HKUST-1 sous flux de vapeur d'eau (50 % molaire en vapeur) pendant 2 h et à différentes températures (85, 200 et 300 °C).⁵⁸ Dans ces conditions, les auteurs n'ont pas observé de modification structurale jusqu'à 200 °C, alors que la décomposition totale du MOF apparaît à 300 °C.

Outre les techniques classiques, (DRX, mesure de porosité, IR), l'effet de l'eau sur la structure cristalline du HKUST-1 a été étudié par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS = « *Small-Angle X-ray Scattering* »),⁷⁷ résonance paramagnétique de l'électron (EPR = « *Electron Paramagnetic Resonance* »)⁷² ou encore par RMN des solides.⁷⁸ Notamment, l'étude menée en 2012 par Dawson *et al.*⁷⁸ a permis l'attribution des signaux RMN ¹³C du HKUST-1, dont le caractère paramagnétique représente un challenge technique.

Il est également intéressant de noter que très peu d'études par RMN des solides ont été menées pour évaluer la stabilité des MOF en présence d'eau^{68,79} et celles-ci n'ont pas été réalisées avec de la vapeur d'eau.

3. MOF et RMN

La RMN des solides est un outil puissant pour la caractérisation des matériaux.⁸⁰ En effet, cette technique peut fournir des informations uniques pour aider la résolution structurale de nouvelles phases,⁸¹ localiser des espèces adsorbées dans les pores et caractériser les interactions de ces molécules avec la charpente.⁸²⁻⁸⁴ La complémentarité de la RMN vis-à-vis d'autres techniques de caractérisation, notamment la DRX, est couramment appelée cristallographie RMN (*NMR Crystallography*). Son développement est en plein essor depuis plus de 10 ans⁸⁵⁻⁸⁸ et a permis récemment la résolution structurale du composé Basolite™ A520.⁸¹

Cette partie résume les faits marquants de la littérature concernant l'utilisation de la RMN de l'état solide pour la caractérisation des solides poreux de type MOF.

3.1. Cas des MOF diamagnétiques

3.1.1. Caractérisation de la partie inorganique

²⁷Al

Malgré son caractère quadripolaire ($S = 5/2$), les caractéristiques RMN de l'aluminium-27 sont avantageuses (abondance naturelle AN = 100 %, $\gamma(^{27}\text{Al}) \approx \gamma(^{13}\text{C})$ soit 104,2 MHz à 9,4 T) et font de lui l'un des noyaux quadripolaires les plus étudiés pour la caractérisation des composés poreux.⁸⁹ La première étude majeure a porté sur le MIL-53(Al). Dans ce travail, Loiseau *et al.*²⁷ ont notamment suivi la respiration du MIL-53(Al) par RMN ²⁷Al (Figure I. 8-A).

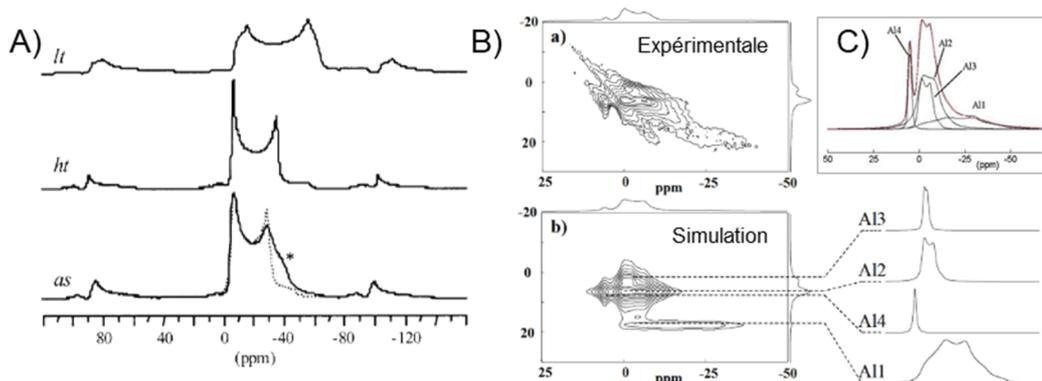


Figure I. 8- A) Reproduction des spectres en observation directe DEMAS (*Direct Excitation Magic Angle Spinning*) ^{27}Al des trois formes principales du MIL-53(Al) d'après Loiseau *et al.*²⁷ Adaptation des spectres B) 3QMAS-FAM-II ^{27}Al et C) DEMAS ^{27}Al du MIL-96(Al) d'après Loiseau *et al.*⁹⁰

Il a été montré la possibilité de distinguer les trois phases du composé MIL-53(Al) par RMN ^{27}Al puisque les paramètres quadripolaires (C_Q et η_Q) sont différents. Ce noyau a également été observé sur des MOF formés à partir de l'acide trimésique (H_3BTC) comme les MIL-96(Al)⁹⁰ et MIL-100(Al).²⁹ Pour ces composés, les paramètres RMN similaires de tous les sites ^{27}Al conduisent à des spectres 1D RMN ^{27}Al larges et complexes (Figure I. 8-C). Des séquences haute résolution comme la méthode 3QMAS-FAM-II (*Fast Amplitude Modulation*)⁹¹ permettent alors de résoudre les signaux des différents sites cristallographiques de la structure dans le cas du MIL-96(Al) (Figure I. 8-B). Pour le MIL-100(Al), le trimère d'aluminium constituant la brique inorganique présente une molécule d'eau terminale (Figure I. 9-A). La RMN ^{27}Al a montré que lors du traitement thermique, cette molécule est éliminée du trimère et l'aluminium passe d'une coordinence VI (AlO_6) à une coordinence V (AlO_5).⁹² Ce résultat a été obtenu grâce aux expériences 3QMAS et CP HETCOR $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ (Figure I. 9-B et C, HETCOR = *HETeronuclear CORrelation*). La proximité de ces deux coordinences de l'aluminium avec le site ^1H des protons aromatiques du ligand est aussi démontrée.

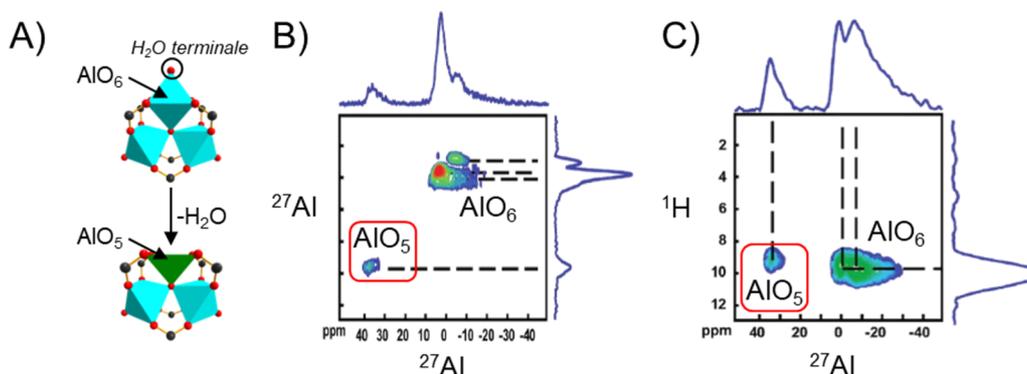


Figure I. 9- A) Illustration de la déshydratation du trimère d'aluminium VI du MIL-100(Al) pour former l'aluminium pentacoordiné. Reproduction des spectres B) 3QMAS ^{27}Al et C) CP HETCOR $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ enregistré sur le MIL-100(Al) après traitement thermique à 250 °C d'après Haouas *et al.*⁹² Couleurs des atomes : turquoise aluminium, rouge oxygène et noir carbone.

^{69, 71}Ga

Le gallium présente deux isotopes magnétiquement actifs ⁷¹Ga ($S = 3/2$, AN = 40 %, 122 MHz à 9,4 T) et ⁶⁹Ga ($S = 3/2$, AN = 60 %, 96 MHz à 9,4 T). Cependant, les moments quadripolaires de ces noyaux sont trois à cinq fois supérieurs à celui de l'aluminium-27 et provoquent un important élargissement des signaux. La RMN du gallium-71 a été utilisée sur le MIL-96(Ga)⁹³ pour mettre en évidence les trois sites cristallographiques du gallium. L'enregistrement des spectres a été effectué à deux champs $B_0 = 14,1$ et 17,6 T (Figure I. 10), mais seul le spectre enregistré à 17,6 T est suffisamment résolu pour permettre sa déconvolution.

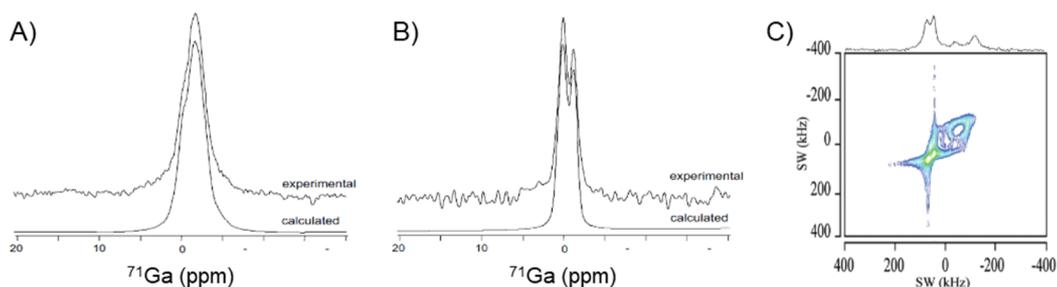


Figure I. 10- Reproduction des spectres ⁷¹Ga du MIL-96(Ga) enregistrés A) 14,1 T et B) 17,1 T d'après Volklinger *et al.*⁹³ Le spectre expérimental est en haut et le spectre calculé est en bas. C) Spectre Slow-CTMAS ⁷¹Ga enregistré sur le MIL-120(Ga) d'après Hajjar *et al.*⁹⁴

Dans le MIL-120(Ga),⁹⁴ le spectre RMN ⁷¹Ga ne présente pas assez de résolution à $B_0 = 11,7$ T. Afin d'observer les deux sites cristallographiques contenus dans la structure, une technique RMN avancée a été employée la Slow-CTMAS⁹⁵ (ou STREAQI = *Slow Turning Reveals Enormous Anisotropic Quadrupolar Interactions*). Ce travail représente la première application expérimentale de cette technique, qui permet de différencier des sites quadripolaires présentant des C_Q importants (Figure I. 10-C). Cependant son interprétation reste plus complexe que les techniques de type MQMAS. De plus, la RMN du ⁶⁹Ga est également possible mais conduit généralement à des spectres plus larges que ceux enregistrés en RMN ⁷¹Ga. Cet élargissement résulte d'une interaction quadripolaire plus forte.⁹⁶

⁴⁵Sc

La RMN du scandium-45 ($S = 7/2$, AN = 100 %, $\gamma(^{45}\text{Sc}) \approx \gamma(^{13}\text{Al})$ soit 97,2 MHz à 9,4 T) présente également un attrait certain pour l'étude des environnements chimiques. Celle-ci a déjà été employée dans divers matériaux de type oxyde stabilisé,^{97,98} notamment pour le suivi de la coordinence.^{99,100} Cependant son application pour les MOF à base de scandium reste rare.^{101,102} Les travaux de Mowat *et al.*¹⁰¹ représentent ainsi les premiers spectres RMN ⁴⁵Sc enregistrés sur ce type de matériaux. Dans cette étude, le spectre RMN du MIL-88(Sc) présente une distribution asymétrique de déplacement chimique et de couplage quadripolaire liée au désordre de cette structure flexible (Figure I. 11-B).

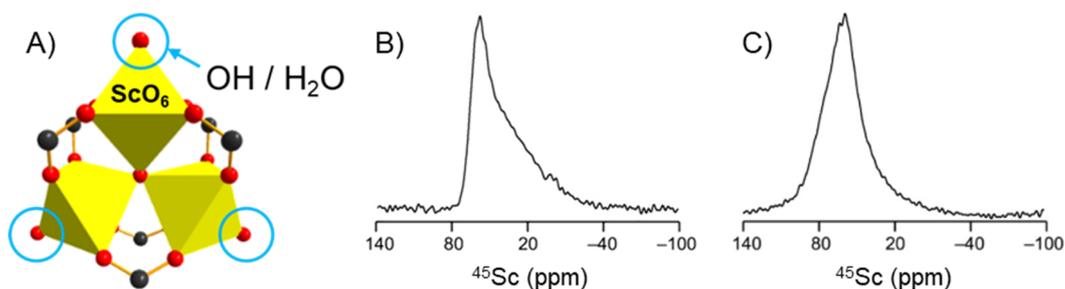


Figure I. 11- Illustration du trimère de scandium (ScO_6) présent dans le MIL-88(Sc) et le MIL-100(Sc). B) Reproduction des spectres ^{45}Sc enregistrés sur B) le MIL-88(Sc) et C) MIL-100(Sc) à 14,1 T d'après Mowat *et al.*¹⁰¹ Couleurs des atomes : jaune scandium, rouge oxygène et noir carbone.

Les interactions entre les molécules d'eau et les trimères de scandium (Figure I. 11-A) sont partiellement responsables de ces variations, mais la gamme de déplacement chimique est en accord avec un environnement octaédrique du scandium.^{101,102} Le même type d'observation a été réalisé pendant ces travaux sur le MIL-100(Sc) (chapitre II) qui présente les mêmes trimères de scandium VI (Figure I. 11-C).

Autres centres métalliques

Les travaux de He *et al.*¹⁰³ ont montré que la RMN de noyaux quadripolaires de faible rapport gyromagnétique ou soumis à des interactions quadripolaires élevées (^{67}Zn , ^{91}Zr , $^{47/49}\text{Ti}$, ^{115}In et ^{139}La) appliquée aux MOF permet d'obtenir des informations précieuses et peut être complétée par des calculs quantiques DFT (*Density Functional Theory*).^{87,104,105} Parmi les études les plus marquantes, nous pouvons par exemple citer la RMN $^{47/49}\text{Ti}$ dans le MIL-125(Ti)¹⁰⁶ qui a permis de suivre les effets de la solvation du matériau. Le MIL-140A a été étudié par RMN ^{91}Zr et une différence significative avec la structure résolue par DRX sur poudre a été observée au niveau des distances Zr-O ainsi que des angles $\widehat{\text{OZrO}}$.¹⁰⁷ La RMN ^{115}In et ^{139}La a mis en lumière des variations subtiles de la géométrie des centres métalliques.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Enfin, la RMN ^{67}Zn a été utilisée pour l'étude du désordre structural provoqué par un mélange de ligand dans des structures.¹¹¹⁻¹¹⁴

3.1.2. Caractérisation de la partie organique

^1H , ^{13}C

En dehors des centres métalliques, la RMN est couramment utilisée pour la caractérisation de la partie organique de la charpente dans les structures de type MOF. Dans ce cas, la RMN ^1H et ^{13}C permettent notamment d'étudier le ligand^{27,115,116} et la présence de groupements fonctionnels.^{117,118} Les travaux réalisés par Devautour-Vinot *et al.*¹¹⁸ en 2012 sur l'UiO-66(Zr) et ses versions fonctionnalisées (-OH, -NH₂ ou -Br), peuvent être pris comme exemple de l'utilisation de la RMN ^1H et ^{13}C pour l'identification du ligand et des groupes fonctionnels (Figure I. 12).

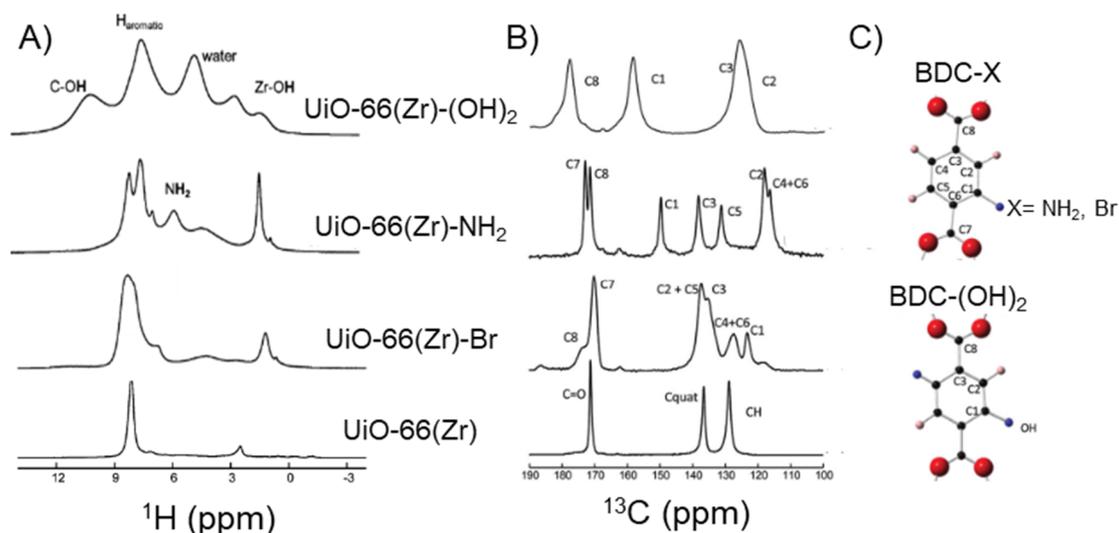


Figure I. 12- Adaptation des spectres RMN de Devautour-Vinot *et al.*¹¹⁸ A) ^1H (à 18,8 T et $\nu_R = 62,5$ kHz) et B) CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (à 11,7 T et $\nu_R = 10$ kHz) enregistrés sur l'UiO-66(Zr) fonctionnalisé ou non. C) Représentation et numérotation des différents carbones non équivalents des ligands fonctionnalisés présents dans ces structures.

Dans cette étude la résolution des spectres ^1H a été améliorée par l'emploi de haut champ ($B_0 = 18,8$ T), mais surtout par une vitesse de rotation élevée de l'échantillon ($\nu_R = 62,5$ kHz). L'attribution des nombreux sites carbone non équivalents a, quant à elle, été étayée par des calculs DFT. Enfin, les proximités $^1\text{H}-^1\text{H}$ ont également été observées par expériences 2D ^1H Double-Quantum Simple-Quantum (DQ-SQ). Le MIL-100(Al) a également été caractérisé par des corrélations $^1\text{H}-^1\text{H}$ de type DQ-SQ et SQ-SQ, pour lesquelles les couplages dipolaires entre protons sont réintroduits par des séquences de type *Radio Frequency Driven Polar Recoupling* (RFDR).⁹² Ces types de corrélations permettent d'observer les proximités entre les sites protons du ligand et des espèces adsorbées.

^2H

La RMN ^2H permet quant à elle de caractériser les phénomènes dynamiques liés aux cycles de certains ligands organiques. L'une des premières études de ce type s'est ainsi intéressée au d_4 -MOF-5 et à la rotation rapide des cycles du ligand téréphtalate deutéré.¹¹⁹ A basse température, ces cycles sont immobiles, alors qu'au-dessus de 298 K, ils subissent un mouvement de rotation rapide de 180° . Ce mouvement est alors visible par RMN ^2H dont la forme de raie dépend de l'orientation des cycles (Figure I. 13).

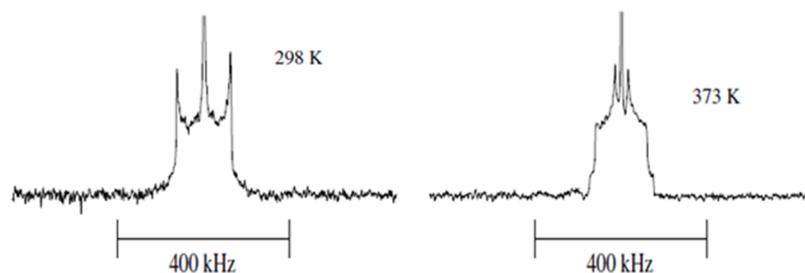


Figure I. 13- Reproduction des spectres ^2H enregistrés sur le d_4 -MOF-5 à 298 K (gauche) et à 373 K d'après Gonzalez *et al.*¹¹⁹

^{17}O

L'intérêt de la RMN ^{17}O ($S = 5/2$, AN = 0,04 %, 54,2 MHz à 9,4 T) pour l'étude des matériaux a été détaillé dans différentes revues.^{120,121} Sa principale limitation est liée à sa très faible abondance naturelle. L'enrichissement isotopique, souvent coûteux, est alors presque indispensable pour pouvoir réaliser un spectre RMN en un temps convenable. Dans le cas des MOF, l'un des premiers exemples de RMN ^{17}O a été réalisée par Müller *et al.*¹²² dans le MOF-5 (Figure I. 14).

Dans ces travaux, l'emploi de ligand BDC enrichi en ^{17}O a été validé comme méthode d'enrichissement par la présence de signaux RMN ^{17}O attribués aux fonctions carboxylates. Dans un second temps, l'utilisation d'eau enrichie (H_2^{17}O) a été mise à profit pour étudier la croissance de ZnO dans les pores et son effet sur la structure. Lors de l'expérience, la présence de ^{17}O dans la brique ZnO_4 a confirmé le mécanisme d'échange au sein du composé. Plus récemment, différents travaux ont mis en évidence des méthodes d'enrichissement plus efficaces, soit en amont de la synthèse,¹²³ soit lors de la cristallisation du MOF.¹²⁴ Ces méthodes devraient à terme faciliter les études par RMN ^{17}O dans les MOF.

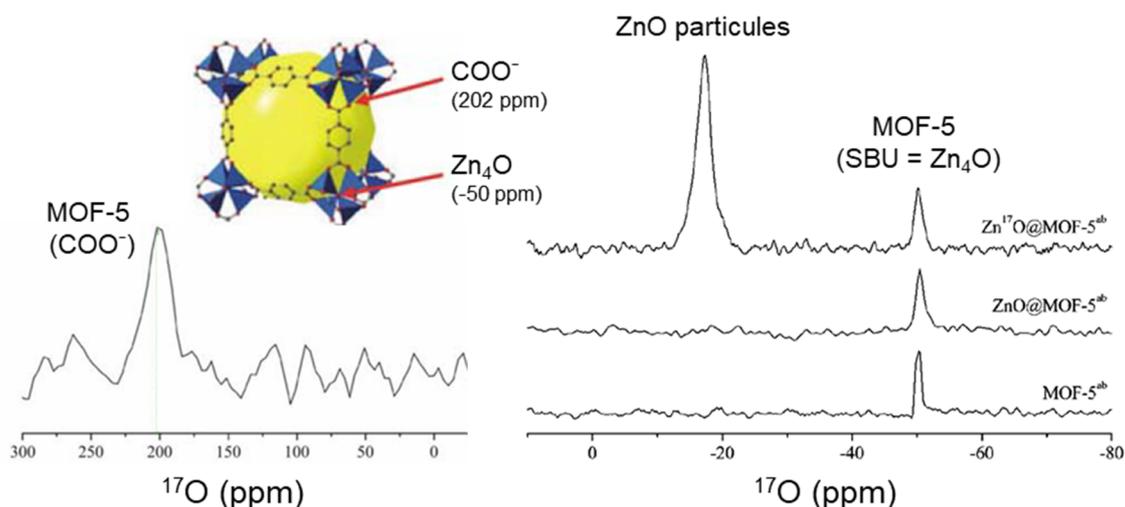


Figure I. 14- Adaptations des spectres RMN ^{17}O du MOF-5 après enrichissement et chargement en nanoparticules de ZnO d'après Müller *et al.*¹²²

3.2. Cas des MOF paramagnétiques

3.2.1. Introduction

Parmi les nombreux centres métalliques disponibles pour la formation de MOF, la présence des métaux tels que Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ou Cu^{2+} dans la structure du MOF peut modifier drastiquement les spectres RMN. Cet effet provient d'une contribution paramagnétique du centre métallique liée à la présence d'électrons non appariés, dont le moment magnétique est largement plus élevé que celui des noyaux.¹²⁵⁻¹²⁷

Les difficultés de la RMN à détecter des signaux très larges, fortement décalés ou présentant des phénomènes de relaxations très rapides, rendent difficile l'étude des MOF paramagnétiques par RMN. Le centre métallique est bien souvent impossible à caractériser

par RMN à cause de l'intense couplage hyperfin. Mais le ligand et les molécules contenues dans les pores, plus éloignés de l'électron célibataire, peuvent être observés en RMN ^1H et ^{13}C . Parmi les différents MOF possédant un centre paramagnétique les composés MIL-101(Cr^{3+}),¹²⁸ DUT-8(Ni^{2+})¹²⁹ (DUT = *Dresden University of Technology*) et HKUST-1(Cu^{2+})³⁰ peuvent être cités. Pour ces travaux de thèse, ce dernier a été choisi comme composé modèle pour l'étude de la résistance des MOF sous vapeur d'eau. Sa caractérisation par RMN, bien que complexe, est déjà décrite dans la littérature.^{78,130}

Dans le cas de spectres de composés paramagnétiques, des difficultés d'interprétations peuvent survenir. Plusieurs méthodes peuvent donc être utilisées pour comprendre les spectres :

- Des mesures de temps de relaxation T_1 des sites RMN observés peuvent être réalisées. La proximité au centre paramagnétique impacte fortement la relaxation et permet d'obtenir une information sur les proximités spatiales.
- Une stratégie d'enrichissement isotopique sélectif peut être adoptée. Cette approche conduit à l'attribution des signaux de façon univoque en fonction des intensités observées.
- Des méthodes de corrélation hétéronucléaire de type HETCOR peuvent renseigner sur les proximités spatiales. Cependant la forte diminution du $T_{1\rho}$ (temps de relaxation dans le repère des axes tournants) limite la durée maximale de transfert de polarisation.
- Des calculs de paramètres RMN par DFT peuvent étayer l'attribution des spectres.¹³¹

3.2.2. Cas particulier du HKUST-1

Les premières études du HKUST-1 par RMN ^1H et ^{13}C ont été conduites lors de son évaluation pour la capture de l'ammoniac¹³² et lors du suivi de l'hydratation du matériau.^{68,130} Dans le spectre RMN ^1H , le signal des protons aromatiques du ligand se situe autour de 8,1 ppm alors que l'eau adsorbée est proche de 5 ppm (dans le cas du MOF hydraté). Malgré le caractère paramagnétique du solide, l'absence de déplacement chimique paramagnétique de ces résonances indique que les protons (du ligand et de l'eau) ont une distance élevée avec l'électron non apparié.^{68,130} A l'inverse lorsque l'hydratation du MOF diminue, le signal de l'eau se déplace fortement vers 12 ppm puis 14 ppm. Ces deux signaux correspondent, respectivement, à la présence d'une ou deux molécules d'eau liées au dimère de cuivre. Ce déplacement chimique paramagnétique prouve que ces sites d'adsorption de l'eau sont plus proches du cuivre paramagnétique.¹³⁰ Le signal des protons aromatiques n'est que légèrement affecté par la déshydratation de la structure et se retrouve à 7 ppm lorsque celle-ci est complète.⁶⁸ Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont également mis en évidence l'effondrement de la structure après 60 jours d'exposition à l'eau. Cet effondrement est facilement identifiable par le net élargissement des signaux ^1H et ^{13}C .⁶⁸ En 2013 Dawson *et al.*⁷⁸ ont mené une étude complète par RMN ^1H et ^{13}C afin d'attribuer les trois sites carbonés du ligand trimésate attendu dans le HKUST-1. Pour la première fois,

ces trois signaux ont été observés grâce à l'emploi de vitesse de rotation MAS élevée (60 kHz) (Figure I. 15). Les carbones aromatiques CH se situent à 228 ppm, les fonctions carboxylates à -50 ppm et un signal très large autour de 850 ppm correspond aux carbones aromatiques quaternaires.

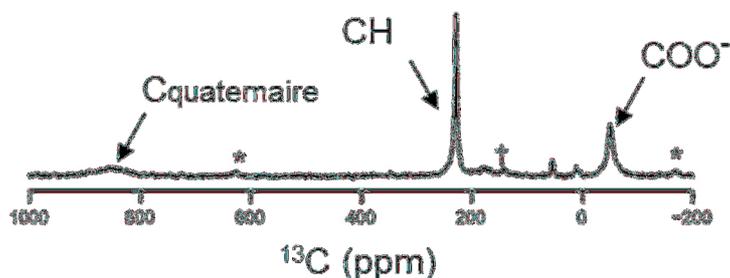


Figure I. 15- Reproduction du spectre ^{13}C MAS du HKUST-1 d'après Dawson *et al.*⁷⁸ Les bandes de rotation sont dénotées par des *.

Il a été montré que les interactions paramagnétiques du Cu(II) présentes dans le HKUST-1 ont des effets à priori plus faibles que d'autres métaux tels que le Fe(III).¹³³

3.3. Porosité, espèces insérées

La porosité des MOF est souvent complexe à caractériser par DRX en raison de l'absence d'ordre à longue distance des espèces présentes dans les pores ainsi qu'à leur mobilité (désordre). À l'inverse, la RMN qui ne nécessite pas d'ordre à longue distance, est capable de sonder les interactions des molécules adsorbées avec la charpente et d'analyser les phénomènes dynamiques.

3.3.1. CO_2

Après l'eau, le gaz stratégique CO_2 est l'une des espèces les plus communément adsorbées à l'intérieur des MOF. Le Mg-MOF-74, également connu sous les dénominations $\text{Mg}_2(\text{DOBDC})$ ou CPO-27-Mg, a été largement étudié par RMN des solides lors de l'adsorption de CO_2 (Figure I. 16-A).

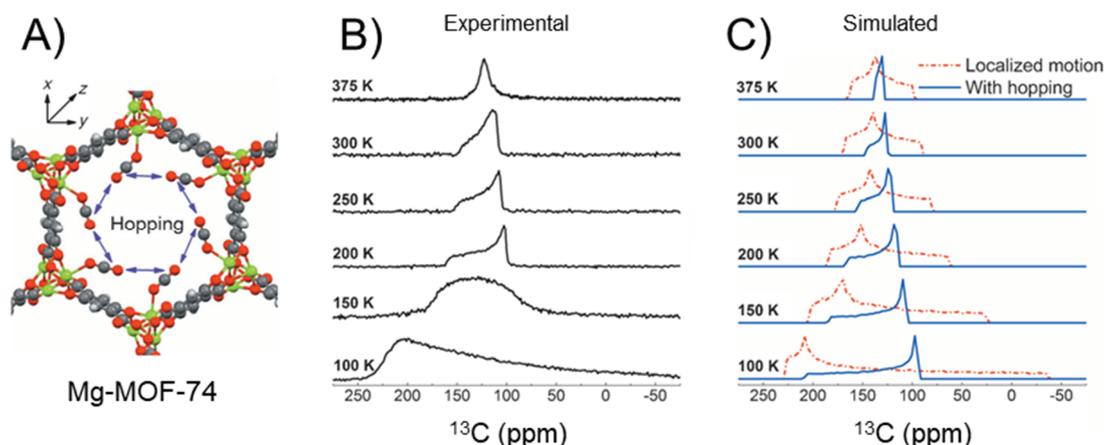


Figure I. 16- A) Représentation des canaux hexagonaux du Mg-MOF-74 avec le mouvement de saut du CO_2 en interaction avec les sites Mg^{2+} . Spectres ^{13}C statique B) expérimentaux et C) simulés d'après Lin *et al.*⁸⁴

Ce MOF est doté de canaux à section hexagonale et formant un motif en nid d'abeille. Dans cette structure, des sites insaturés Mg^{2+} forment des sites d'adsorption privilégiés pour le CO_2 . Les études RMN menées sur ce composé ont été permises grâce à l'enrichissement en ^{13}C du CO_2 adsorbé.^{83,84} Ainsi, le CO_2 est bien adsorbé sur le site insaturé Mg^{2+} . La configuration du CO_2 dans les pores de ce MOF a été étudiée par Lin *et al.*⁸⁴ A partir de ces résultats, deux types de mouvements du CO_2 adsorbé ont été retenus : (i) mouvement autour d'une position moyenne (fluctuation) et (ii) sauts des molécules de CO_2 entre différents sites métalliques. Ces deux types de mouvements du CO_2 ont alors permis d'expliquer les spectres RMN ^{13}C enregistrés entre 100 K et 375 K. À 100 K, l'importante anisotropie de déplacement chimique ($CSA = Chemical\ Shift\ Anisotropy$) observée a été attribuée aux fluctuations du CO_2 . Lorsque la température augmente, en plus de ces fluctuations, le CO_2 commence à passer d'un site d'adsorption métallique à un autre par des sauts dans un plan perpendiculaire à l'axe des canaux du MOF. Enfin, avec une augmentation encore plus importante de la température, le CO_2 se déplace le long des canaux du MOF.

L'une des voies envisagées pour la capture du CO_2 dans les MOF consiste à lier par chimisorption le CO_2 à la charpente. Un exemple de ce type d'approche est le CD-MOF-2¹³⁴ dans lequel un signal apparaît à 158 ppm dans les spectres CPMAS $^1H \rightarrow ^{13}C$ après adsorption de CO_2 .¹³⁵ Ce signal a été attribué à un carbamate formé lors de l'adsorption du CO_2 par réaction avec les groupements hydroxyles présents dans la structure. La formation de ces acides carbamiques (protonés ou non) a également été observée dans d'autres matériaux tels que le IRMOF-74.¹³⁶ La fixation de CO_2 a également été employée dans des MOF avec des groupements fonctionnels de type amine et a également conduit à la formation d'acide carbamique.¹³⁷

3.3.2. Xénon

Le xénon est également un gaz dont l'adsorption dans les MOF présente différents enjeux industriels, notamment dans le domaine électronucléaire.¹³⁸ En RMN, le xénon présente deux isotopes actifs : ^{129}Xe et ^{131}Xe .¹³⁹ Le xénon-131 est un noyau quadripolaire ($S = 3/2$, $AN = 21,2\%$, 33 MHz à 9,4 T) dont les caractéristiques rendent son observation relativement complexe. À l'inverse, le xénon-129 ($S = 1/2$, $AN = 26,5\%$, 110,6 MHz à 9,4 T) a très vite suscité l'intérêt de la communauté scientifique. L'une des principales limitations à l'utilisation de la RMN ^{129}Xe est son état gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Cependant, cet état gazeux couplé à sa forte polarisabilité et au caractère relativement inerte de ce gaz, en font une molécule sonde de choix pour l'étude des matériaux poreux. De plus, dans le cas d'une étude employant un flux continu de xénon-129, ce dernier peut être hyperpolarisé afin d'augmenter de façon significative la sensibilité de sa détection en RMN.¹⁴⁰ Ainsi, de nombreuses études exploitent les propriétés de la RMN du ^{129}Xe dans des matériaux poreux,¹⁴¹⁻¹⁴³ tels que les zéolites,¹⁴⁴⁻¹⁴⁸ les silices, les alumines et les charbons amorphes,^{149,150} mais également dans des polymères¹⁵¹ ou encore sur des catalyseurs.¹⁵² Différents MOF ont également été caractérisés par RMN

^{129}Xe hyperpolarisé, notamment ceux de la série des IRMOF-*n*.^{153,154} Dans le HKUST-1, la RMN ^{129}Xe a été employée pour sonder la porosité et montre deux signaux distincts, l'un lié à la petite et le second associé aux grandes cavités.¹⁵⁵ Cette étude a également mis en lumière que la co-adsorption d'eau et de xénon au sein du MOF conduit à un remplissage préférentiel des petites cavités par l'eau. Le signal associé à ces dernières n'étant alors plus visible dans les spectres RMN ^{129}Xe . La RMN du xénon-129 a également été appliquée au MIL-53(Al).¹⁵⁶ Dans ce composé, des études ont déjà montré que l'adsorption d'espèces hôtes (xénon, eau, CO_2 , molécules organiques...)¹⁵⁷ pouvait induire sa respiration. Une étude réalisée par Boutin *et al.*¹⁵⁸ en 2009, a établi un diagramme de phases des formes ouvertes et fermées du MIL-53(Al) en fonction de la température et de la pression en xénon (Figure I. 17-A). L'année suivante, la même équipe montre la possibilité de différencier les formes ouvertes et fermées du MIL-53(Al) par RMN du ^{129}Xe .¹⁵⁶ Cette différenciation est réalisée à partir de (i) la valeur du déplacement chimique isotrope et (ii) de l'anisotropie de déplacement chimique observée pour les deux signaux obtenus en RMN ^{129}Xe . En fonction de la température, ces deux paramètres évoluent et sont attribués aux changements structuraux provoqués par la respiration du MIL-53(Al) (Figure I. 17-B et C).

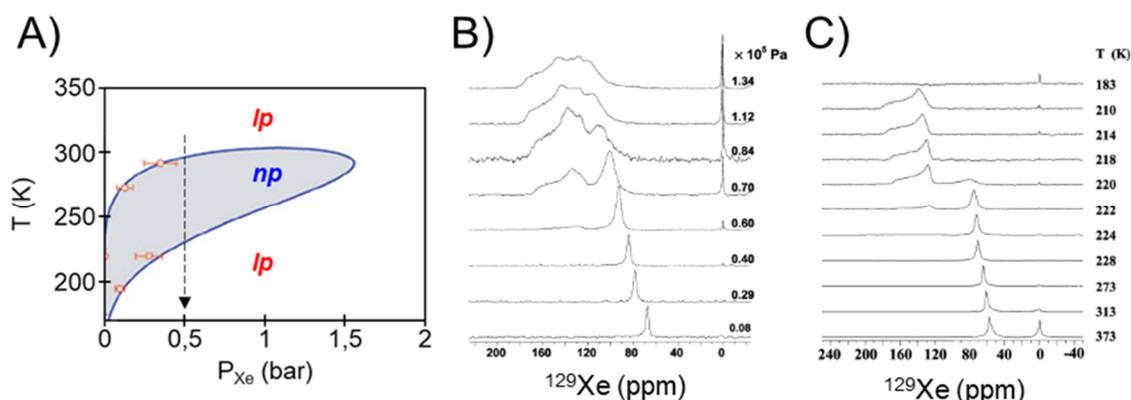


Figure I. 17- A) Diagramme de phase du MIL-53(A) proposé par Boutin *et al.*¹⁵⁸ Reproduction des spectres RMN ^{129}Xe statique du MIL-53(Al) chargé en xénon en fonction B) de la pression et C) de la température d'après Springuel-Huet *et al.*¹⁵⁶

Le xénon contenu dans la forme fermée du MIL-53(Al) se situe autour de 130 ppm et présente un important CSA. A l'inverse, le xénon situé dans la forme ouverte se retrouve autour de 90 ppm, avec une forme de raie isotrope. Ces résultats ont également été confirmés par un modèle thermodynamique basé sur des contraintes mécaniques.¹⁵⁹ Dans ce modèle, l'énergie d'adsorption du xénon varie avec l'ouverture des canaux. Le xénon présent dans la forme ouverte du MIL-53(Al) n'interagit pas avec la structure, à l'inverse, celui présent dans la forme fermée interagit plus fortement. Ces observations coïncident avec les formes de raies observées. En effet, la présence de CSA traduit une plus forte interaction entre le xénon et la surface des pores, comme c'est le cas pour la forme fermée du MIL-53(Al). Enfin, la possibilité d'un échange chimique entre le xénon contenu dans les formes ouvertes et fermées du MIL-53(Al) a également été proposée, afin d'expliquer

les hystérèses observées lors de l'évolution des déplacements chimiques des spectres RMN ^{129}Xe .

3.3.3. Médicaments et espèces radicalaires

Une des applications populaires des MOF est leur utilisation comme matrice pour la libération contrôlée de médicaments. Dans ce cas, la porosité est chargée avec un principe actif qui doit être retenu de façon réversible dans les pores, avant d'être libéré dans les conditions souhaitées.^{4,12,82,160,161} Parmi les molécules et MOF étudiés dans ce type d'application, les MIL-53(Cr et Fe)⁸² ainsi que les MIL-100/101(Cr)¹⁶¹ ont été chargés avec de l'ibuprofène afin de permettre le relargage, *in vivo*, de cette molécule (Figure I. 18). La RMN ^1H et ^{13}C a permis de sonder les interactions entre le principe actif et la charpente. La déprotonation de l'ibuprofène a été mise en évidence par RMN du ^1H alors que la RMN du ^{13}C indique une influence paramagnétique du chrome présent dans le MIL-100/101(Cr). Cette seconde indication suggère une interaction entre le centre métallique et l'ibuprofène qui modifie alors les déplacement chimique typique des sites ^{13}C de l'ibuprofène.

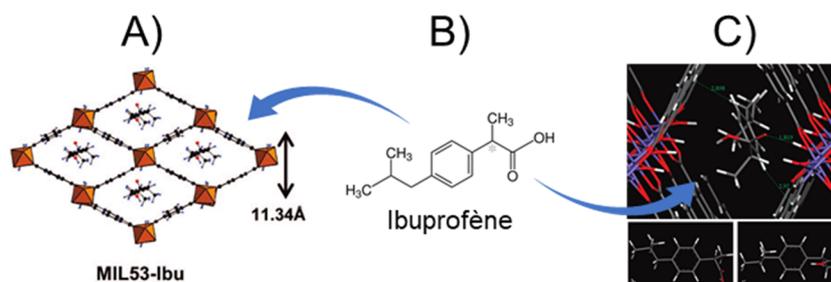


Figure I. 18- A) Représentation du MIL-53(Cr) chargé en ibuprofène. B) Molécule d'ibuprofène. C) Représentation 3D de l'ibuprofène dans les canaux du MIL-53(Fe) d'après Horcajada *et al.*⁸²

La caféine a également été incorporée dans le UiO-66(Zr), fonctionnalisé avec des groupements -H, -NH₂, -Br ou -OH.¹⁶² Les résultats obtenus par RMN et DFT ont montré que les déplacements chimiques ^{13}C de la caféine ne sont pas impactés par l'adsorption dans les UiO-66(Zr) et qu'il n'y a que très peu d'interaction entre la caféine et la charpente du MOF. De plus, des mesures des temps de relaxations T_1 des ^1H ont été réalisées avant et après insertion de la caféine dans la charpente. La diminution des $T_1(^1\text{H})$, après adsorption de la caféine, suggère que les molécules sont plus mobiles dans les UiO-66 que dans la structure cristalline de la caféine.

D'autres molécules peuvent également être insérées au sein des pores, comme par exemple des espèces radicalaires dans le but d'améliorer le signal RMN par la méthode DNP (*Dynamic Nuclear Polarization*).^{163,164} Rossini *et al.*¹⁶⁵ ont été les premiers à mettre en œuvre ce type d'approche dans différentes versions fonctionnalisées du MIL-68(In).¹⁶⁶ La DNP a permis de réaliser des expériences CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ de façon efficace afin d'identifier les groupements fonctionnels à base d'azote-15. La rapidité d'acquisition des spectres 1D CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ a également permis l'enregistrement d'un spectre 2D dans

un temps raisonnable (10 h 36 min) (Figure I. 19-A). Sans DNP, ce spectre aurait demandé plusieurs semaines d'acquisition pour obtenir le même rapport signal sur bruit.

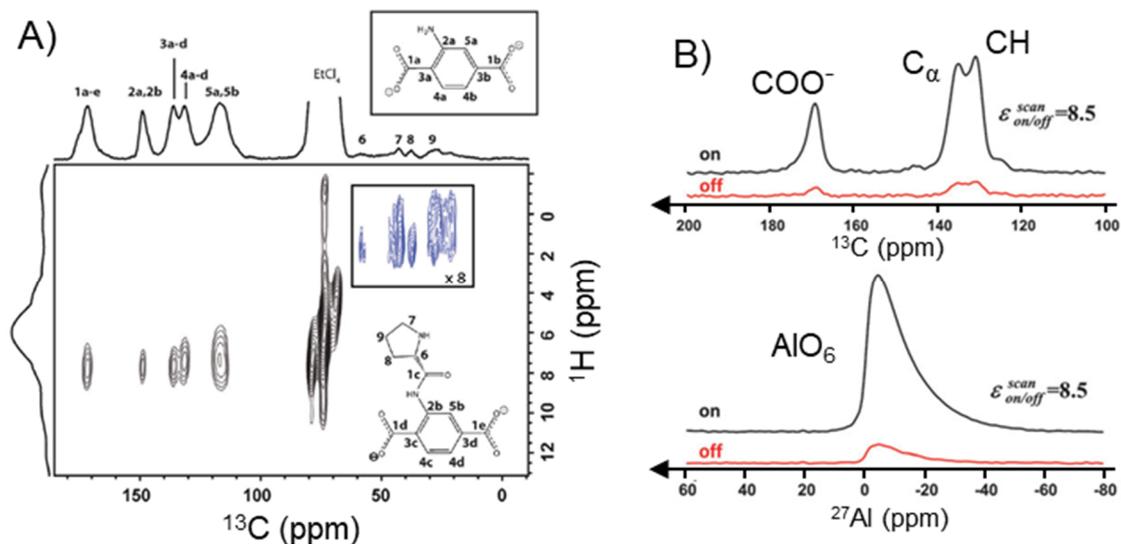


Figure I. 19- A) Spectre 2D DNP CP HETCOR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenu sur le MIL-68(In) d'après Rossini *et al.*¹⁶⁵
 B) Spectres DNP ^{27}Al et ^{13}C enregistrés sur le MIL-100(Al) d'après Pourpoint *et al.*¹⁶⁷

La DNP a également été employée dans le MIL-100(Al) afin d'étudier les proximités ^{13}C ^{27}Al .¹⁶⁷ Ces proximités ont été sondées par la réalisation d'expériences 2D de type *D*-HMQC $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$, mais également par l'évaluation du couplage dipolaire ^{13}C - ^{27}Al par la méthode S-RESPDOR. Ces expériences ont été facilitées grâce à la rapidité d'enregistrement des tranches 1D (1 h 10 min et 11 min respectivement) rendue possible par la DNP (Figure I. 19-B).

4. RMN des solides et séquences employées.

L'apport de la RMN des solides pour l'étude des MOF a été largement décrit dans ce chapitre et explique son utilisation comme technique de caractérisation principale pour ces travaux de thèse. Ses principes fondamentaux sont décrits dans différents ouvrages de référence.^{80,168-171}

4.1. Méthodes de découplage hétéronucléaire

Afin de limiter l'élargissement des spectres RMN, une autre solution à la manipulation macroscopique de l'échantillon (MAS = *Magic Angle Spinning*, rotation à l'angle magique) consiste à moyenniser les contributions anisotropes des interactions en manipulant directement les spins nucléaires via l'emploi d'impulsions radiofréquences. Cette approche appelée découplage est capable de supprimer l'interaction dipolaire dont l'intensité peut être trop importante pour pouvoir être moyennée efficacement par les fréquences MAS obtenues (jusqu'à 111 kHz à l'heure actuelle). De même, le découplage affecte également le couplage scalaire bien que celui-ci soit beaucoup plus faible.

Le découplage hétéronucléaire consiste à empêcher l'interaction dipolaire entre deux spins de nature différente (noté *I* et *S*). Ce type de découplage est souvent appliqué dans le cas de

spin abondant ($I = {}^1\text{H}$ par exemple) lié à des spins plus dilués ($S = {}^{13}\text{C}$ par exemple). Plusieurs techniques de découplage existent et les principales méthodes utilisées pendant ce travail de thèse sont listées ci-dessous :

- Découplage par onde continue (CW = *Continuous Wave*)¹⁷² : méthode la plus simple qui consiste à irradier le spin abondant I à sa fréquence de Larmor (avec une phase constante) pendant l'acquisition du signal RMN du spin dilué S . Cette technique demande des champs radiofréquences (RF) souvent importants dans le cas d'interactions fortes entre I et S . Il est alors nécessaire de faire attention afin de ne pas chauffer l'échantillon de façon excessive. De même, un découplage CW trop important peut endommager les sondes RMN lorsque les puissances transmises sont maintenues à des niveaux élevés pendant une longue durée.
- Découplage par train d'impulsions (TPPM = *Two Pulse Phase Modulation*)¹⁷³ : dans cette méthode, de multiples impulsions RF de durée τ_p (angle d'environ 165°) sont appliquées avec une alternance de phase $+\phi$ et $-\phi$ (avec ϕ compris entre 15 et 50°). Dans ce manuscrit, la séquence TPPM a été principalement employée avec $\phi = 15^\circ$ et est alors noté TPPM15.
- Le découplage SPINAL-64 (*Small Phase INcremental Alternation*, avec 64 Phases)¹⁷⁴ est une évolution du TPPM dans lequel les impulsions de durée τ_p sont toujours des 165° alors que la phase ϕ varie entre 10° , -10° , 15° , -15° , 20° et -20° . Cette modification est utilisée pour former des blocs d'impulsions notés Q et \bar{Q} et définis à partir des impulsions 165° et des phases (noté en indices) tels que :

$$Q = 165^\circ_{(10)}165^\circ_{(-10)}165^\circ_{(15)}165^\circ_{(-15)}165^\circ_{(20)}165^\circ_{(-20)}165^\circ_{(15)}165^\circ_{(-15)} \quad \text{Eq I. 3}$$

et

$$\bar{Q} = 165^\circ_{(-10)}165^\circ_{(10)}165^\circ_{(-15)}165^\circ_{(15)}165^\circ_{(-20)}165^\circ_{(20)}165^\circ_{(-15)}165^\circ_{(15)} \quad \text{Eq I. 4}$$

Ces blocs sont alors assemblés pour former un supercyclage des phases et obtenir le schéma de découplage SPINAL-64 tel que :

$$\text{SPINAL-64} = Q\bar{Q}\bar{Q}Q\bar{Q}Q\bar{Q} \quad \text{Eq I. 5}$$

4.2. Séquences

Les principales séquences d'impulsions RMN employées pendant ce travail de thèse sont détaillées ci-dessous.

4.2.1. Polarisation croisée (CP)

La polarisation croisée (CP = *Cross Polarization*) est une méthode fondamentale en RMN des solides qui permet de transférer l'aimantation de spins abondants (I) vers des spins dilués (S). Ce transfert s'effectue alors par l'intermédiaire du couplage dipolaire présent entre I et S , noté D_{IS} , et dépendra notamment de la distance entre I et S . Dans les MOF, ce type d'expérience fait intervenir majoritairement les ${}^1\text{H}$ abondants (AN = 100%) dans la

charpente et les pores, avec les ^{13}C plus dilués (AN = 1,1%). Cette stratégie permet ainsi améliorer la sensibilité dans les spectres RMN ^{13}C CPMAS.

Ce gain est obtenu de deux façons. D'une part par le transfert d'aimantation, dont le gain maximal est proportionnel à γ_I/γ_S et tire alors profit des différences de rapport gyromagnétique entre les spins I et S . D'autre part, le second avantage provient de la capacité à répéter cette expérience plus rapidement. Dans le cas des CPMAS $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$, le temps de relaxation du ^1H impose la vitesse de répétition de l'expérience, mais celui-ci est beaucoup plus court que dans le cas du ^{13}C (environ 15 à 20 fois plus rapide). Enfin, avec cette expérience utilisant le couplage hétéronucléaire pour réaliser le transfert d'aimantation, il est possible d'obtenir une édition spectrale des spectres RMN ^{13}C CPMAS. En modifiant certains paramètres, il est possible d'augmenter préférentiellement l'intensité des sites ^{13}C les plus proches ou fortement liés aux ^1H (exemple des sites carbones aromatiques CH plus intenses que les carbones quaternaires C_α dans les MOF). La séquence d'impulsions d'une expérience CPMAS typique est présentée dans la Figure I. 20-A.

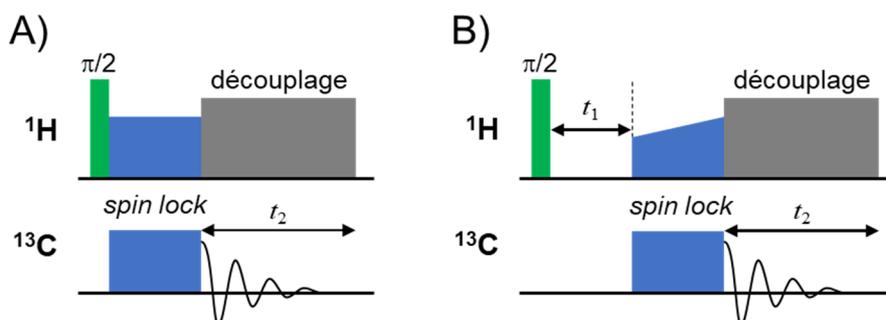


Figure I. 20- A) Séquence d'impulsions pour la polarisation croisée $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$. B) Séquence CPMAS $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ à 2D (HETCOR). La durée t_2 correspond à l'acquisition, alors que la durée t_1 permet l'évolution de la dimension indirecte ^1H pour obtenir une carte 2D de corrélation hétéronucléaire $^1\text{H}/^{13}\text{C}$. Rem : si $t_1 = 0$ s, la séquence CPMAS à 1D est obtenue et dans la séquence B), le spin lock ^1H est schématisé avec une rampe liée à une modulation (augmentation ici) du champ RF(^1H) lors du *spin lock* afin d'élargir les conditions de Hartmann-Hahn (voir texte).

Pour que le transfert de polarisation s'effectue pendant le temps de contact (*spin lock*) entre les spins abondants I et dilués S dans le cas d'un échantillon statique, il est nécessaire que la condition de Hartman-Hahn¹⁷⁵ soit vérifiée :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad \text{Eq I. 6}$$

avec B_{1I} et B_{1S} les champs efficaces appliqués à I et S , respectivement. Dans le cas où cette expérience est réalisée en rotation à l'angle magique,¹⁷⁶ la condition de Hartman-Hahn devient :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \pm n\nu_R \quad \text{Eq I. 7}$$

avec n un entier (en générale 1 ou 2) et ν_R la fréquence de rotation. En théorie, n'importe quelle valeur de champ RF remplissant cette condition est applicable. En pratique, cette

valeur de champ RF doit être suffisante pour pouvoir permettre un *spin lock* de l'ensemble des signaux RMN sans endommager les sondes RMN. Enfin, cette technique de polarisation croisée peut être utilisée à une dimension mais également à deux dimensions comme pour l'expérience HETCOR (*HETeronuclear CORrelation*) (Figure I. 20-B). Ce type de spectre permet alors de réaliser des cartographies de corrélations hétéronucléaires. Pour l'étude des MOF, le couple $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ est souvent employé avec cette technique afin d'attribuer les résonances ^1H et ^{13}C du ligand de la charpente hybride.¹⁷⁷

Enfin, différentes évolutions ont été proposées dans la littérature afin d'améliorer le transfert de polarisation lors du temps de contact. Ces méthodes¹⁷⁸ consistent à faciliter l'obtention de la condition de Hartman-Hahn pour un maximum de cristallites dans l'échantillon. Si l'amplitude du champ RF appliqué à *S* pendant le temps de contact est considéré constant, différentes possibilités existent pour faire coïncider le champ RF de *I*. Plus particulièrement, deux méthodes ont été employées pendant ces travaux :

- Une impulsion rectangulaire (ou *square*) pendant laquelle l'amplitude du champ RF B_{11} reste constante. Ce type d'expérience est également appelé HHCP (*Hartman-Hahn Cross-Polarization*) et suivra l'évolution de la condition de Hartman-Hahn de façon stricte).¹⁷⁶
- Une impulsion dont l'amplitude du champ RF B_{11} varie selon une rampe (croissante ou décroissante). Ce type d'expérience est également appelé RACP¹⁷⁹ (*Ramped Amplitude Cross-Polarization*) et présente l'avantage d'élargir la condition de Hartman-Hahn en comparaison avec l'impulsion rectangulaire. Cet avantage est d'autant plus important que la vitesse de rotation, l'inhomogénéité du champ RF dans le rotor et le champ B_0 augmentent.

4.2.2. MQMAS

Dans le cas des noyaux quadripolaires l'élargissement des spectres par l'interaction quadripolaire diminue la résolution des spectres. Si pour les noyaux quadripolaires de spin demi-entier, tels que l'aluminium-27 ou le scandium-45, la transition centrale entre les niveaux d'énergie $m_I = +1/2$ et $-1/2$ n'est pas élargie par l'interaction quadripolaire au premier ordre, l'interaction quadripolaire au second ordre peut être suffisante, notamment pour un champ B_0 faible ou des C_Q élevés, pour masquer des différences de déplacement chimique. Certaines techniques ont été développées (DOR = *DOuble Rotation*¹⁸⁰ et DAS = *Dynamic Angle Spinning*¹⁸¹) pour moyenniser à zéro cette interaction quadripolaire au second ordre, mais demandent un matériel spécifique et ne permettent pas d'atteindre des vitesses de rotation suffisantes pour améliorer significativement la résolution. En 1995, Frydman *et al.*^{182,183} ont introduit une nouvelle technique dite MQMAS (*Multiple Quantum Magic Angle Spinning*). Celle-ci se base sur les transitions à plusieurs quanta des noyaux quadripolaires et la technique MAS. Cette séquence permet d'obtenir un spectre 2D dans lequel la dimension directe (F_2) contient l'information anisotrope et est corrélée à la dimension indirecte (F_1) où l'interaction quadripolaire est moyennée. La séquence

d'impulsions de l'expérience MQMAS proposée par Frydman *et al.*^{182,183} est présentée dans la Figure I. 21-A. Dans cette séquence, la première impulsion (MQ) permet d'exciter les transitions multi-quanta (ici $\pm 3Q$). L'évolution de ces cohérences $3Q$ a lieu pendant t_1 puis elles sont converties en cohérences $1Q$ (associé à la transition $\langle +1/2 \leftrightarrow -1/2 \rangle$) avant d'enregistrer la FID pendant t_2 . La sélection des chemins de cohérence s'effectue par un cyclage de phases adapté. Dans cette séquence, la fenêtre d'acquisition de la dimension F_1 doit être synchronisée avec la fréquence de rotation. Cette synchronisation permet de replier l'ensemble des bandes de rotation sur la bande centrale, ce qui simplifie le spectre et permet d'accroître la sensibilité.¹⁸⁴

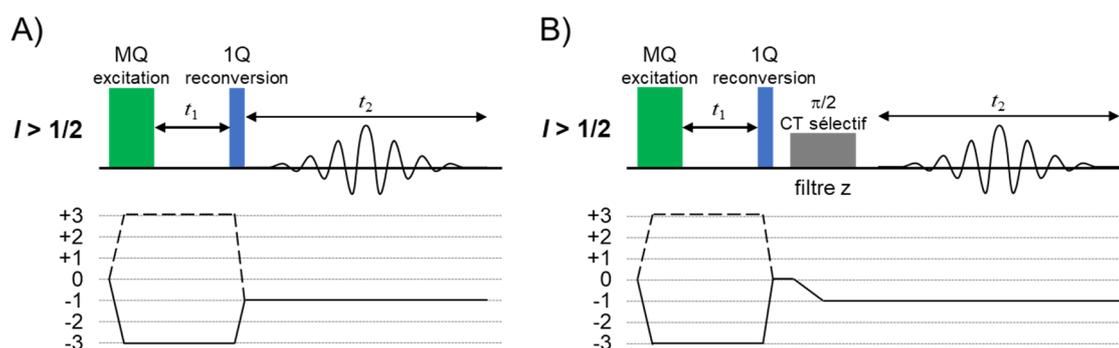


Figure I. 21- A) Séquence d'impulsions de l'expérience MQMAS proposée par Frydman *et al.*^{182,183} et son chemin de cohérence pour un cas à 3 quanta. B) Séquence d'impulsions de l'expérience MQMAS avec filtre z introduit par Amoureux *et al.*¹⁸⁵ et son chemin de cohérence également pour 3 quanta.

La technique MQMAS a été largement développée^{186–188} afin notamment d'améliorer son efficacité^{91,189–191} et une version avec filtre z a été proposée par Amoureux *et al.* en 1996, qui permet d'obtenir des signaux en absorption pure.¹⁸⁵ Cette séquence est schématisée dans la Figure I. 21-B et consiste principalement en l'ajout d'une impulsion dite CT sélective de faible puissance après la reconversion $1Q$. Dans cette expérience l'évolution multi-quanta ($3Q$) est réalisée de façon symétrique, afin de limiter les pertes inhérentes à ce type de transition normalement interdite en RMN. De plus, les MQMAS à plus de $3Q$ sont également envisageables, mais difficiles à mettre en œuvre expérimentalement notamment à cause de leur plus faible sensibilité.

Une technique similaire à la MQMAS a été développée par Gan *et al.*¹⁹² en 2000 : la STMAS (*Satellite Transition MAS*). Cette dernière permet de corrélérer dans une expérience 2D les transitions satellites avec la transition centrale. Cependant, bien que cette technique soit plus sensible que la MQMAS, en pratique le STMAS est plus difficile à optimiser car elle nécessite notamment un réglage plus précis de l'angle magique.

4.2.3. D-HMQC

Les couplages dipolaire et scalaire permettent respectivement de sonder les proximités spatiales ou les connectivités entre deux noyaux. Dans le cas des solides, l'interaction scalaire est plus faible que l'interaction dipolaire et donc plus difficilement exploitable. En revanche, l'interaction dipolaire est souvent utilisée pour résoudre des structures, comme

c'est le cas pour l'expérience CPMAS. Cette expérience quoique très efficace pour les noyaux de spins 1/2, est plus délicate à mettre en place quand il y a un noyau quadripolaire. La principale limitation provient du champ RF relativement faible qui doit être utilisée afin de pouvoir réaliser le *spin lock* de la transition centrale du noyau quadripolaire.¹⁹³ Ce faible champ RF provoque une dépendance à la fréquence d'irradiation utilisée, qui peut alors affecter des signaux RMN dont les déplacements chimiques seraient trop éloignés. Pour pallier à cette limitation de la CP, une nouvelle séquence RMN a été proposée en 2007 : la *D-HMQC*¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ (*Dipolar Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence*). Cette expérience a été développée à partir de la séquence *J-HMQC*, reposant sur les couplages scalaires.

La séquence *J-HMQC* classique est constituée de quatre impulsions uniquement. La première impulsion 90° (appliquée sur le noyau X) crée une aimantation transverse qui évolue sous l'effet du couplage hétéronucléaire {X-Y} durant la période de défocalisation, τ . Les interactions anisotropes (CSA et couplage dipolaires hétéronucléaires) sont moyennées par la rotation à l'angle magique. La deuxième impulsion 90° (appliquée sur le noyau Y) crée une cohérence hétéronucléaire double quantum qui évolue durant un temps t_1 . Au milieu de ce temps, une impulsion 180° est appliquée sur le canal X. Cette impulsion permet de refocaliser l'évolution sous l'effet du déplacement chimique isotrope du noyau X pendant le délai $2\tau + t_1$ et sous l'effet du couplage J_{XY} pendant le délai t_1 . Enfin une dernière impulsion 90° sur le canal Y permet de reconvertir les cohérences hétéronucléaires double quantum en une cohérence simple-quantum antiphase. Cette cohérence antiphase évolue sous l'effet du couplage J_{XY} pendant la période de refocalisation, τ , en une cohérence SQ en phase du noyau X. Pour obtenir la séquence *D-HMQC*, il suffit de réintroduire le couplage dipolaire hétéronucléaire {X-Y} par des séquences de recouplage. Ces recouplages sont appliqués sur le canal correspondant au noyau de spin-1/2. Ces séquences suppriment l'évolution sous l'effet des couplages J_{XY} . L'évolution se fait pendant les délais τ alors sous l'effet de l'interaction dipolaire entre les noyaux X et Y. Différentes versions existent de cette séquence. En particulier, le recouplage dipolaire est appliqué sur le noyau observé ou sur celui détecté de façon indirecte, selon que le noyau de spin-1/2 est observé ou détecté de façon indirecte.

La détection indirecte des noyaux de spin-1/2 par les noyaux quadripolaires (Figure I. 22) est souvent avantageuse par rapport à la version avec observation directe des noyaux de spin-1/2 puisque le temps de recyclage dépend du temps de relaxation longitudinal, T_1 , du noyau quadripolaire (souvent très faible comparé au spin 1/2).¹⁹⁶

Différents recouplages hétéronucléaires existent dans la littérature et leur choix dépendront des systèmes de spins étudiés.¹⁹⁷ À l'heure actuelle, quatre recouplages sont principalement employés : R^3 (*Rotary Resonance Recoupling*),^{194,198} $SR4_1^2$,^{199,200} SFAM (*Simultaneous Frequency and Amplitude Modulation*)²⁰¹ et REDOR (*Rotational-Echo DDouble-Resonance*).²⁰² Ces schémas de recouplage présentent différentes spécificités,¹⁹⁶ notamment en termes de champ RF ou de capacité à ne pas réintroduire les interactions

dipolaires homonucléaires. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la séquence $SR4_1^2$ a été préférée.¹⁹⁶ Ce schéma est capable de réintroduire le couplage dipolaire hétéronucléaire sans réintroduire les couplages dipolaires homonucléaires. C'est pour cette raison que ce schéma a été choisi pour des corrélations entre isotope quadripolaire et les ^1H .

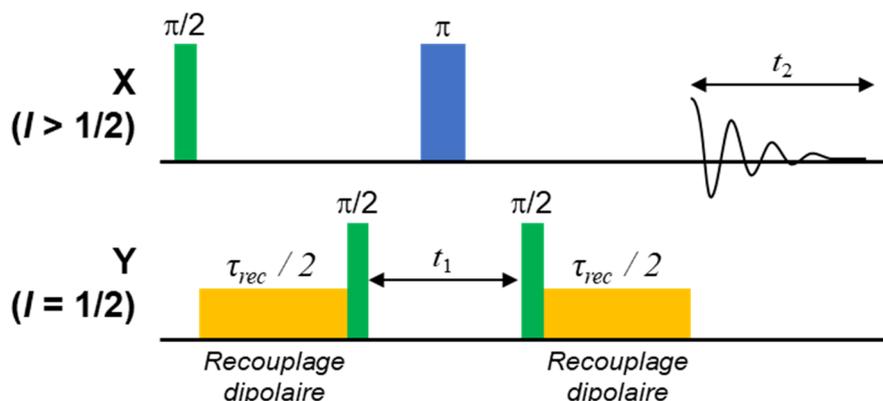


Figure I. 22- Séquence d'impulsions de l'expérience $D\text{-HMQC } X\{Y\}$ indirecte. Dans le cas de la version directe de cette expérience, les blocs de recouplage dipolaire hétéronucléaire (en orange) seraient appliqués sur le canal X.

4.2.4. TEDOR et S-RESPDOR

De nombreuses expériences ont été développées pour mesurer le couplage dipolaire hétéronucléaire : SEDOR (*Spin Echo Double Resonance*),²⁰³ REDOR (*Rotational-Echo DDouble-Resonance*),^{202,204} TEDOR (*Transferred-Echo DDouble-Resonance*),^{205,206} TRAPDOR (*TRANSfer of Population in DDouble Resonance*),²⁰⁷ REAPDOR (*Rotational Echo Adiabatic Passage DDouble Resonance*)^{208,209} et plus récemment S-RESPDOR (*Symmetry based - Rotational Echo Saturation Pulse DDouble Resonance*)²¹⁰⁻²¹³ La mesure du couplage dipolaire hétéronucléaire renseigne sur les distances entre des spins I et S ou les mouvements à l'échelle atomique qui moyennent ce couplage.

Durant ce travail de thèse, les séquences S-RESPDOR (chapitres II et III) et TEDOR (chapitre IV) ont été employées sur différents solides.

TEDOR

La séquence TEDOR^{205,206} permet de transférer l'aimantation entre deux noyaux couplés par l'interaction dipolaire. Dans cette expérience, le couplage dipolaire $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ est réintroduit en rotation à l'angle magique (MAS) par l'application du schéma de recouplage REDOR.²⁰² Ce type d'expérience est également appelé $D\text{-R-INEPT}$ (*Dipolar-mediated Refocused Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer*) et sa séquence d'impulsions est schématisée dans la Figure I. 23.

La première impulsion $\pi/2$ crée une aimantation ^1H transverse, qui évolue sous l'influence du couplage $\{^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\}$ en une cohérence SQ antiphase ^1H par rapport au couplage avec le noyau ^{13}C (longitudinale). Cette cohérence antiphase est transférée du ^1H au ^{13}C via les impulsions $\pi/2$ simultanées sur les deux canaux (principe de l'INEPT). La dernière période

d'évolution permet à la cohérence SQ ^{13}C antiphase par rapport au couplage avec le proton de se refocaliser pour donner une aimantation observable. Pour réintroduire les effets du couplage dipolaire hétéronucléaire, des impulsions π sont appliquées (REDOR). Ces impulsions permettent d'inverser le signe du couplage dipolaire, et ainsi ce couplage n'est plus moyenné à zéro sur une période de rotor (T_R).

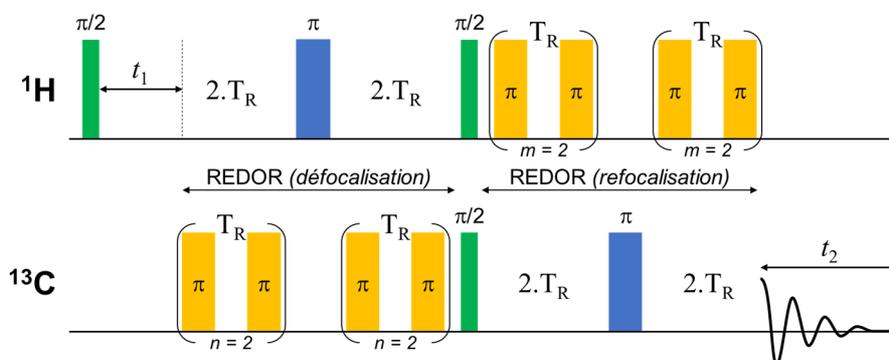


Figure I. 23- Séquence d'impulsions du TEDOR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 2D.²⁰⁶ Dans le cas d'un spectre 1D, l'évolution en t_1 est supprimée. Les impulsions π des blocs de recouplage dipolaire hétéronucléaire REDOR sont représentées en orange.

Ce type d'expérience permet une édition spectrale dans un spectre 1D (^{13}C par exemple), mais est également capable de réaliser des cartographies de corrélation hétéronucléaire ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ par exemple). Ainsi, cette séquence permet d'obtenir les mêmes informations que la CP ou la séquence HETCOR, mais ne demande pas la réalisation d'un *spin lock* qui peut s'avérer difficile à réaliser dans le cas de spectres ^1H et ^{13}C larges. Cet avantage a été mis en application dans le HKUST-1, dont le caractère paramagnétique limite l'efficacité du *spin lock* (chapitre IV).

S-RESPDOR

Afin d'obtenir des informations quantitatives, d'autres séquences RMN existent. Durant ces travaux de thèse, la méthode S-RESPDOR²¹⁰⁻²¹³ a été employée afin de sonder les proximités entre les noyaux ^{13}C - ^{45}Sc (chapitre II) et ^{13}C - ^{27}Al (chapitre III) dans des MOF.

La séquence d'impulsions de l'expérience S-RESPDOR appliquée à la paire de spin $^{13}\text{C}\{\text{X}\}$ dans laquelle X est noyau quadripolaire demi-entier, employant le schéma de recouplage SFAM₁,^{201,212,214,215} et noté dans ce cas SFAM-RESPDOR,^{167,216-218} est présentée dans la Figure I. 24.

Tout comme le SR4₁² dans le cas de la D-HMQC (voir paragraphe 4.2.3), le schéma de recouplage SFAM₁ permet de réintroduire le couplage hétéronucléaire. Cependant, cette séquence n'élimine pas le couplage homonucléaire ^{13}C - ^{13}C . Cependant, en raison de la faible abondance naturelle des noyaux ^{13}C , cette interaction est souvent faible par rapport au couplage ^{13}C -X. Il est alors possible de profiter des avantages de ce schéma, à savoir, une robustesse élevée à l'inhomogénéité de champ RF dans la sonde et à l'écrantage électronique.

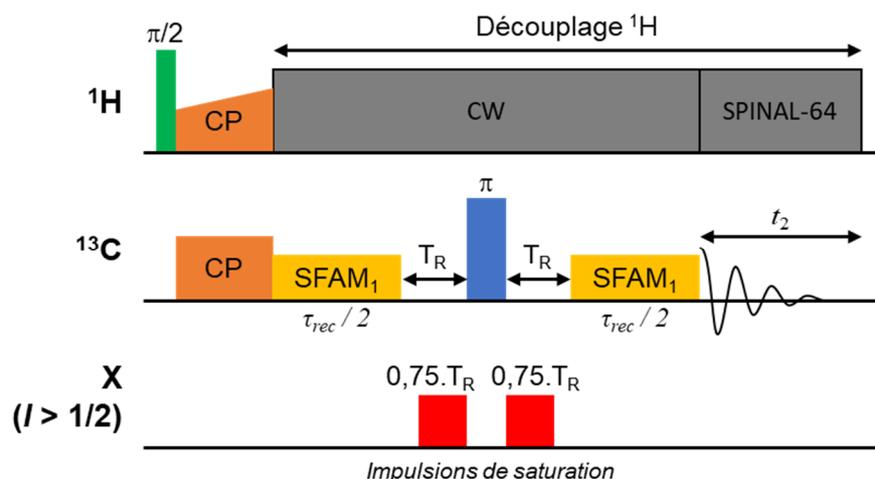


Figure I. 24- Séquence d'impulsions de l'expérience SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{\text{X}\}$ (avec X le noyau quadripolaire de spin demi-entier) modifiée, afin de permettre l'emploi d'un séparateur de fréquence de type REDOR box. Les signaux avec (S) et sans (S_0) déphasage sont obtenus par l'application ou non des impulsions de saturation sur le noyau quadripolaire dont la durée ($= 0,75.T_R$) est proportionnelle à la période de rotation T_R .

L'expérience SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{\text{X}\}$ peut se décrire de la façon suivante : une aimantation ^{13}C est créée par une polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ qui va ensuite évoluer pendant un écho de spin. Le couplage dipolaire hétéronucléaire est alors réintroduit dans les conditions de rotation à l'angle magique afin d'améliorer la résolution des spectres ^{13}C , par l'application du schéma de recouplage SFAM₁ sur le canal ^{13}C . Deux spectres RMN ^{13}C sont enregistrés. Le premier spectre dit de référence est noté S_0 et correspond à un spectre SFAM-RESPDOR sans impulsion de saturations sur le noyau quadripolaire. Le second spectre est noté S et présente ces impulsions de saturations. Celles-ci vont alors déphaser le spectre SFAM-RESPDOR (S), en empêchant la refocalisation du couplage dipolaire hétéronucléaire $^{13}\text{C}\{\text{X}\}$ à la fin de l'écho de spin enregistré sur le carbone.

L'un des avantages de la méthode SFAM-RESPDOR est que l'expression analytique de l'évolution de la fraction $\Delta S/S_0 = 1 - S/S_0$ en fonction de la durée de recouplage hétéronucléaire τ_{rec} est connue dans le cas d'une paire de spins isolés (Eq I. 8). Cette évolution ne dépend ainsi que du couplage hétéronucléaire $^{13}\text{C}-\text{X}$ et donc de la distance internucléaire.²¹¹

Cette expression analytique de la fraction SFAM-RESPDOR en fonction de la durée du recouplage du SFAM₁ dans le cas d'une paire de spins isolés est donnée ci-dessous:²¹⁶

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{f}{2I + 1} \left\{ 2I - \frac{\pi\sqrt{2}}{4(2I + 1)} \sum_{k=1}^{2I} [4I - 2(k - 1)] J_{1/4} \left(\frac{k\pi\lambda\kappa}{4} \right) J_{-1/4} \left(\frac{k\pi\lambda\kappa}{4} \right) \right\} \quad \text{Eq I. 8}$$

avec :

- f est un facteur d'échelle qui représente la portion de cristallites pour lesquels les états de spin ont bien été saturés par l'impulsion de saturation. Ce facteur est égal à

1 pour les noyaux quadripolaires I d'abondance naturelle 100 % subissant une saturation complète

- I est la valeur du spin (demi entier) du noyau quadripolaire ;
- $J_{\pm 1/4}$ sont les fonctions de Bessel du premier type d'ordre $\pm 1/4$;
- $\lambda = \tau_{rec} |b_{IS}/2\pi|$ avec τ_{rec} la durée totale du recouplage SFAM₁ et b_{IS} la valeur du couplage dipolaire entre les spins I et S en rad.s⁻¹ ;
- κ est le facteur d'échelle du schéma de recouplage SFAM₁. Lorsque le SFAM₁ est employé dans son régime 2,²¹⁵ $\kappa = -C_1/2\sqrt{2} = 0,35$. Le régime 2 peut, par exemple, être obtenu avec un champ RF : $\nu_{RF} = 3\nu_r$ et une valeur d'offset approximativement égale au champ RF.

L'erreur absolue de la fraction SFAM-RESPDOR ($\Delta_e \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)$) est alors obtenue à partir de la relation suivante :²¹⁶

$$\Delta_e \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right) = \frac{\Delta S}{S_0} \left(\frac{\Delta_e S}{S} + \frac{\Delta_e S_0}{S_0}\right) \quad \text{Eq I. 9}$$

avec : $\frac{\Delta_e S}{S}$ l'inverse du rapport signal sur bruit (S/B) du spectre S et $\frac{\Delta_e S_0}{S_0}$ l'inverse du rapport S/B du spectre S₀.

L'erreur absolue est donc proportionnelle à la déviation standard du bruit, alors que les intégrales S et S₀ sont proportionnelles aux amplitudes des signaux. En conséquence, l'erreur relative $\left[\Delta_e \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)\right] / \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)$ augmente lorsque le rapport S/B diminue.

Cas de noyaux ayant des fréquences de Larmor voisines

Dans le cas des systèmes de spin étudiés pendant ces travaux (¹³C-⁴⁵Sc et ¹³C-²⁷Al), une limitation technique des sondes apparaît. En effet, les noyaux ⁴⁵Sc et ²⁷Al présentent des fréquences de Larmor proches de celles du carbone : $\gamma(^{45}\text{Sc}) = 0,97 \gamma(^{13}\text{C})$ et $\gamma(^{27}\text{Al}) = 1,04 \gamma(^{13}\text{C})$, soit 97,2 et 104,2 MHz respectivement à 9,4 T. Sur les sondes RMN conventionnelles, l'accord simultané des canaux RF à des fréquences aussi proches n'est pas possible. Pour pallier à cette limite technique, un séparateur de fréquences de type REDOR box,^{167,216-220} commercialisé par la société NMR Service GmbH, a été employé pendant ces travaux (Figure I. 25).

Ce boîtier se fixe sur le canal X d'une sonde RMN conventionnelle et permet alors d'accorder la sonde à deux fréquences de Larmor proches, telles que ¹³C-⁴⁵Sc et ¹³C-²⁷Al. Cependant, l'emploi d'un séparateur de fréquence empêche l'irradiation simultanée des canaux ¹³C et X lors de l'expérience SFAM-RESPDOR. Pour cette raison, deux demi-impulsions de saturation (d'une durée de 0,75 T_R chacune, T_R étant la période de rotation) ont été employées de part et d'autre de l'impulsion π appliquée au ¹³C pour former l'écho de spin (Figure I. 24).



Figure I. 25- Photographie du séparateur de fréquence REDOR box fixé à une sonde RMN

4.2.5. Spectroscopie d'échange chimique

La RMN est également capable de fournir des informations sur les phénomènes dynamiques,^{221,222} qui comprennent, par exemple, la rotation de liaisons (changement de conformation) mais également l'échange chimique (proton labile). Lorsque la fréquence de ces mouvements ou de ces échanges (ν_{exch}) est comparable à la différence de fréquences de résonance entre les signaux RMN, ces phénomènes dynamiques peuvent modifier l'allure des spectres et le nombre de signaux RMN observés. Cette notion d'échange chimique est donc directement liée à la notion de discernabilité ou d'indiscernabilité des spins. Trois régimes distincts peuvent être considérés pour l'échange entre deux signaux RMN dont les fréquences de résonance diffèrent par la fréquence $\Delta\nu$:

- Le régime d'échange rapide ($\Delta\nu \ll \nu_{\text{exch}}$), où les raies ont coalescé en une seule résonance. Cette raie se situe alors à une fréquence qui correspond à la moyenne de celle des environnements des deux spins.
- Le régime d'échange intermédiaire ($\Delta\nu \approx \nu_{\text{exch}}$), où les raies sont en coalescence.
- Le régime d'échange lent ($\Delta\nu > \nu_{\text{exch}}$), où deux signaux distincts sont observés.

Dans ce dernier cas, la spectroscopie d'échange EXSY²²³ (*EXchange SpectroscopY*) peut permettre de mettre en évidence un échange chimique entre plusieurs spins.

EXSY

La séquence d'impulsions de l'expérience EXSY est représentée dans la Figure I. 26-A.

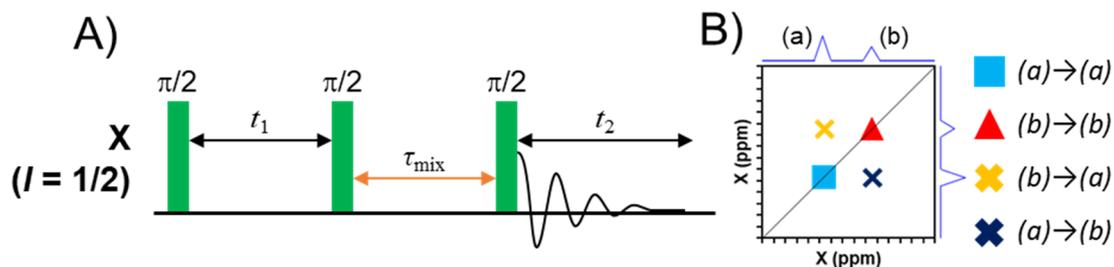


Figure I. 26- A) Séquence d'impulsion de l'expérience EXSY à 2D.²²³ La durée τ_{mix} correspond à un temps fixé expérimentalement et pendant lequel les processus d'échange peuvent modifier les aimantations longitudinales des noyaux. B) Représentation schématique d'un spectre EXSY dans le cas de deux sites (a et b) en échange chimique.

Dans ce type d'expérience, la première impulsion $\pi/2$ crée une aimantation macroscopique dans le plan transverse en excitant l'ensemble des spins du système. Les spins évoluent dans ce plan xy pendant une durée t_1 , avant d'être ramenés selon z par une deuxième impulsion $\pi/2$. L'échange chimique intervient alors pendant une durée τ_{mix} lorsque les spins sont alignés selon z. La troisième et dernière impulsion $\pi/2$ permet de rebasculer l'aimantation dans le plan transverse pour la détection. Deux temps caractéristiques peuvent limiter ce type d'expérience. Le temps t_1 doit être inférieur au temps de relaxation transverse T_2 et le temps de mélange τ_{mix} doit être inférieur au temps de relaxation longitudinale T_1 . Les durées τ_{mix} peuvent ainsi usuellement varier de quelques microsecondes à quelques secondes.

Pour une valeur de τ_{mix} , un spectre 2D est obtenu. Lorsque la durée τ_{mix} est courte, seuls des pics sur la diagonale du spectre sont observés. Ces pics d'autocorrélation correspondent aux spins qui sont restés dans l'état initial pendant le délai τ_{mix} . Lorsque la durée d'échange τ_{mix} augmente, des pics hors diagonales apparaissent et correspondent à des spins ayant été échangés entre les deux sites pendant ce délai. L'intensité de ces pics hors-diagonale augmente avec la durée τ_{mix} , car l'échange impacte de plus en plus les populations des spins en échange. Dans le cas d'un échange entre deux spins (a et b), une représentation schématique du spectre EXSY, pour une durée τ_{mix} suffisamment longue pour obtenir un échange chimique, est présentée dans la Figure I. 26-B. Les pics hors de la diagonale mettent ainsi en évidence les sites en échanges chimiques, ainsi que les directions de cet échange (a)→(b) et (b)→(a). De plus, l'évolution de l'intensité des pics hors de la diagonale peut permettre la détermination de la constante d'échange globale k_{exch} (en s^{-1}) du système de spin étudié à partir des constantes $k_{(a)→(b)}$ et $k_{(b)→(a)}$.

Dans le cas d'un système de spins non-couplés et présentant un échange entre deux sites distincts dont les temps de relaxation T_1 et les populations sont égales, les évolutions des intensités des pics en fonction du temps de mélange τ_{mix} sont donnés par les relations suivantes :²²³

$$I_{diag}(\tau_{mix}) = I_0 [P \exp(-(k_{exch} + R_1)\tau_{mix}) + (1 - P) \exp(-R_1\tau_{mix})] \quad \text{Eq I. 10}$$

et

$$I_{cross}(\tau_{mix}) = I_0 [-(P \exp(-(k_{exch} + R_1)\tau_{mix})) + P \exp(-R_1\tau_{mix})] \quad \text{Eq I. 11}$$

où I_0 est l'intensité du signal pour $\tau_{mix} = 0 \mu s$, $I_{diag}(\tau_{mix})$ et $I_{cross}(\tau_{mix})$ sont les intensités des pics sur la diagonale ou hors diagonale, à une certaine valeur de τ_{mix} . P correspond à la population du site en échange et $R_1 = 1/T_1$ est la vitesse de relaxation longitudinale des sites (supposée identique pour les deux sites en échange). Un ajustement de l'évolution des intensités de ces pics en fonction de la durée τ_{mix} par la méthode des moindres carrés peut permettre de déterminer la constante d'échange k_{exch} (en s^{-1}). Cependant, ce type de

méthode demande l'enregistrement de plusieurs spectres 2D dont l'acquisition peut être longue et soumise à différents artefacts tels que du bruit en t_1 .^{224,225} Ce type d'artefacts est provoqué par des phénomènes de relaxation durant l'expérience EXSY et notamment lors du temps de mélange τ_{mix} .

Inversion Sélective (SIR)

Pour palier à ces limitations, la vitesse d'échange peut être mesurée par une autre méthode telle que l'inversion sélective (SIR = *Selective Inversion Recovery*, Figure I. 27-B). Cette méthode, initialement introduite afin de déterminer des vitesses d'échange en solution, permet de mesurer rapidement et de façon précise des vitesses d'échange entre deux sites.^{222,226} L'inversion sélective présente de nombreux avantages par rapport à l'EXSY. En particulier, elle est plus rapide que l'EXSY dans le cas d'un échange entre deux sites. En effet, une expérience SIR peut être enregistrée dans un temps comparable au temps nécessaire pour obtenir un spectre EXSY 2D. De plus, les vitesses d'échanges déterminées à partir de la SIR sont généralement plus précises que celles obtenues à partir de l'EXSY. En effet, les intensités des signaux observés en SIR ne peuvent pas être soumises au bruit en t_1 . À l'inverse, ce bruit est facilement observable dans le cas de l'EXSY et ne peut pas être éliminé par un cyclage de phase.

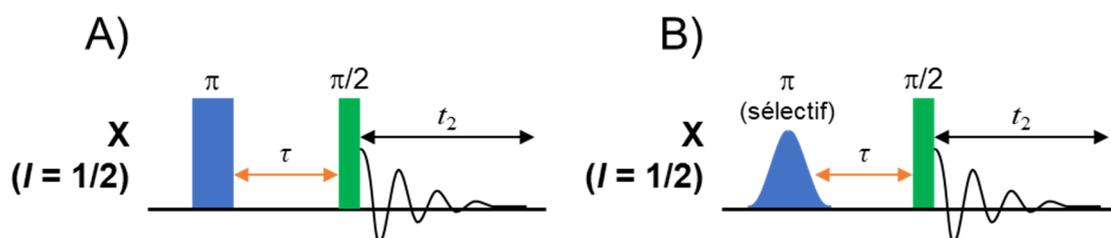


Figure I. 27- A) Séquence d'impulsions pour l'expérience d'inversion-récupération (IR = *Inversion Recovery*) permettant la mesure du temps de relaxation longitudinale T_1 . B) Séquence d'impulsions pour l'expérience d'inversion sélective (SIR = *Selective Inversion Recovery*) dans laquelle l'impulsion π carrée de l'expérience IR classique est remplacée par une impulsion π permettant l'inversion d'un seul site RMN.²²¹

Dans l'expérience d'inversion-récupération classique (Figure I. 27-A), le retour de l'aimantation macroscopique selon l'axe z, après une perturbation initiale, est mesuré en fonction du temps. Pour cela, l'aimantation macroscopique de l'ensemble des spins (site RMN) du système est inversée par une impulsion π . Son retour à l'équilibre, par des phénomènes de relaxation, est suivi après une durée τ grâce à une impulsion $\pi/2$ de lecture. Dans le cas d'une impulsion π idéale, i.e. qui inverse totalement l'aimantation du système, le retour à l'équilibre du système peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$M_x(\tau) = M_0[1 - 2\exp(-\tau/T_1)] \quad \text{Eq I. 12}$$

où $M_x(\tau)$ correspond à l'aimantation mesurée après une durée τ , M_0 est l'aimantation résultante de l'impulsion π parfaite dans le cas d'un système initialement à l'équilibre et T_1 est le temps de relaxation transverse du système.

Dans le contexte d'un échange chimique, la méthode de l'inversion sélective (Figure I. 27-B) est également appelée méthode Hoffman-Forsén.^{227,228} L'expérience SIR est similaire à l'inversion-récupération, mais la première impulsion π est sélective. Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi une impulsion gaussienne tronquée à 5 % de son maximum d'amplitude de champ RF. Le reste de l'expérience SIR se déroule comme une récupération d'inversion. Dans le cas de deux sites (a) et (b) en échange chimique, l'inversion sélective des spins contenus dans le site (a) permet d'obtenir un état de non-équilibre avant la période de récupération τ tel que : $M_z^{(a)}(\tau = 0) = -M_0^{(a)}$ et $M_z^{(b)}(\tau = 0) = M_0^{(b)}$.

Tout comme pour l'expérience EXSY, cette inversion du site (a) est partiellement transférée vers le site (b) par les processus d'échange chimique (k_{exch}) et de relaxation T_1 . La résolution d'un système d'équation différentielle^{222,229} peut alors permettre de remonter à la vitesse d'échange chimique (k_{exch}) en connaissant les valeurs de T_1 , déterminées par une expérience de type inversion-récupération. Les paramètres k_{exch} et de relaxation T_1 peuvent également être déterminés en ajustant les évolutions des intensités des deux pics en fonction du délai τ à l'aide du logiciel CIFIT.^{222,226}

Ces approches de la dynamique en RMN ont été employées dans le chapitre III de ce manuscrit pour la caractérisation du phénomène de respiration du MIL-53(Al).

5. Bibliographie

- (1) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- (2) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (8), 1739–1758.
- (3) Cejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, RSC Publis.; Cejka, J., Morris, R. E., Nachtigall, P., Eds.; Catalysis Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2017.
- (4) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (1), 191–214.
- (5) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier, Ed.; Elsevier, 2006.
- (6) Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 42–55.
- (7) Allen, S. J.; Whitten, L.; McKay, G. The Production and Characterisation of Activated Carbons: A Review. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* **1998**, *6* (5), 231–261.
- (8) Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC Publis.; Batten, S. R., Neville, S. M., Turner, D. R., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.
- (9) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (15), 5962–5964.
- (10) Robson, R. Design and Its Limitations in the Construction of Bi- and Poly-Nuclear Coordination Complexes and Coordination Polymers (Aka MOFs): A Personal View. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 38, 5113.
- (11) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73* (1–2), 3–14.
- (12) Férey, G. Les Nouveaux Solides Poreux Ou Les Miracles Des Trous. *L'actualité chimique*. 2007, pp III–XV.
- (13) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (18), 2334–2375.
- (14) Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. Soft Porous Crystals. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (9), 695–704.
- (15) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* (80-.). **2002**, *295* (5554), 469–472.
- (16) Férey, G. Building Units Design and Scale Chemistry. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152* (1), 37–48.
- (17) Tanabe, K. K.; Wang, Z.; Cohen, S. M. Systematic Functionalization of a Metal–Organic Framework via a Postsynthetic Modification Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (26), 8508–8517.
- (18) Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification of Metal–organic Frameworks—a Progress Report. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 498–519.
- (19) Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification of Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1315.
- (20) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.

- Beyond Post-Synthesis Modification: Evolution of Metal–organic Frameworks via Building Block Replacement. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5896–5912.
- (21) Cohen, S. M. Modifying MOFs: New Chemistry, New Materials. *Chem. Sci.* **2010**, *1* (1), 32.
- (22) Xu, W.; Thapa, K. B.; Ju, Q.; Fang, Z.; Huang, W. Heterogeneous Catalysts Based on Mesoporous Metal–organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 199–232.
- (23) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.)*. **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444.
- (24) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (20), 10575–10612.
- (25) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279.
- (26) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53(Cr). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13519–13526.
- (27) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1373–1382.
- (28) Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G. A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6285–6289.
- (29) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Haouas, M.; Taulelle, F. Synthesis, Single-Crystal X-Ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (24), 5695–5697.
- (30) Chui, S. S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, a G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂.2(H₂O)₃]_N. *Science (80-.)*. **1999**, *283* (February), 1148–1150.
- (31) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851.
- (32) Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Jeffroy, M.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H. Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (2), 247–258.
- (33) Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A. Flexible Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 6062–6096.
- (34) Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Férey, G. Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (46), 16273–16278.
- (35) Kitaura, R.; Seki, K.; Akiyama, G.; Kitagawa, S. Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42* (4), 428–431.
- (36) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Elkaïm, E.; Vimont, A. XRD and IR Structural Investigations of a Particular Breathing Effect in the MOF-Type Gallium Terephthalate MIL-53(Ga). *Dalt. Trans.* **2009**, *53* (12), 2241.

- (37) Alhamami, M.; Doan, H.; Cheng, C. H. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. *Materials (Basel)*. **2014**, *7* (4), 3198–3250.
- (38) Sarkisov, L.; Martin, R. L.; Haranczyk, M.; Smit, B. On the Flexibility of Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2228–2231.
- (39) Elsaidi, S. K.; Mohamed, M. H.; Banerjee, D.; Thallapally, P. K. Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A Fundamental Understanding. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *358*, 125–152.
- (40) Férey, G.; Serre, C. Large Breathing Effects in Three-Dimensional Porous Hybrid Matter: Facts, Analyses, Rules and Consequences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1380–1399.
- (41) Liu, Y.; Her, J.-H.; Dailly, A.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Neumann, D. A.; Brown, C. M. Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (35), 11813–11818.
- (42) Beurroies, I.; Boulhout, M.; Llewellyn, P. L.; Kuchta, B.; Férey, G.; Serre, C.; Denoyel, R. Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (41), 7526–7529.
- (43) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (23–24), 3042–3066.
- (44) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Applications of Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1284.
- (45) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–organic Framework Materials as Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1450.
- (46) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1232–1268.
- (47) Li, J.; Sculley, J.; Zhou, H. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 869–932.
- (48) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 782–835.
- (49) He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. Methane Storage in Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5657–5678.
- (50) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724–781.
- (51) Deng, J.; Wang, R. Z.; Han, G. Y. A Review of Thermally Activated Cooling Technologies for Combined Cooling, Heating and Power Systems. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37* (2), 172–203.
- (52) Meunier, F. Adsorption Heat Powered Heat Pumps. *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *61* (2), 830–836.
- (53) Ren, J.; Dyosiba, X.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Liao, S. Review on the Current Practices and Efforts towards Pilot-Scale Production of Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 187–219.
- (54) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. The Progression of Al-Based Metal-Organic Frameworks – From Academic Research to Industrial Production and Applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136.
- (55) Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal-Organic Frameworks. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (15018), 1–15.

- (56) Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal–organic Coordination Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58* (2), 105–114.
- (57) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-Benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14176–14177.
- (58) Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. a.; Willis, R. R. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (43), 15834–15842.
- (59) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5594–5617.
- (60) Irving, H.; Williams, R. J. P. The Stability of Transition-Metal Complexes. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192–3210.
- (61) Pauling, L. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51* (4), 1010–1026.
- (62) Küsgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Fröde, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S. Characterization of Metal-Organic Frameworks by Water Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120* (3), 325–330.
- (63) Raouf, J. B.; Hosseini, S. R.; Ojani, R.; Mandegarzad, S. MOF-Derived Cu/Nanoporous Carbon Composite and Its Application for Electro-Catalysis of Hydrogen Evolution Reaction. *Energy* **2015**, *90*, 1075–1081.
- (64) Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal-Organic Frameworks Exemplified by the Competitive Formation of $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (1–2), 121–127.
- (65) Wu, Y.; Kobayashi, A.; Halder, G. J.; Peterson, V. K.; Chapman, K. W.; Lock, N.; Southon, P. D.; Kepert, C. J. Negative Thermal Expansion in the Metal-Organic Framework Material $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-Benzenetricarboxylate})_2$. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (46), 8929–8932.
- (66) Chen, J.; Yu, T.; Chen, Z.; Xiao, H.; Zhou, G.; Weng, L.; Tu, B.; Zhao, D. Synthesis and Structure of a New 3D Porous Cu(II)–Benzene-1,3,5-Tricarboxylate Coordination Polymer, $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Lett.* **2003**, *32* (7), 590–591.
- (67) Singh, M. P.; Dhumal, N. R.; Kim, H. J.; Kiefer, J.; Anderson, J. A. Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal–Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (31), 17323–17333.
- (68) Gul-E-Noor, F.; Jee, B.; Pöppel, A.; Hartmann, M.; Himsl, D.; Bertmer, M. Effects of Varying Water Adsorption on a $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Metal–Organic Framework (MOF) as Studied by ^1H and ^{13}C Solid-State NMR Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (17), 7783.
- (69) Al-Janabi, N.; Hill, P.; Torrente-Murciano, L.; Garforth, A.; Gorgojo, P.; Siperstein, F.; Fan, X. Mapping the Cu-BTC Metal–organic Framework (HKUST-1) Stability Envelope in the Presence of Water Vapour for CO_2 Adsorption from Flue Gases. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 669–677.
- (70) Zhao, Z.; Wang, S.; Yang, Y.; Li, X.; Li, J.; Li, Z. Competitive Adsorption and Selectivity of Benzene and Water Vapor on the Microporous Metal Organic Frameworks (HKUST-1). *Chem. Eng. J.* **2015**, *259*, 79–89.
- (71) Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, A.; Kirschhock, C. E. A. A.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A. A. Stability Improvement of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Metal-Organic Frameworks under Steaming Conditions by Encapsulation of a Keggin

- Polyoxometalate. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (28), 8037.
- (72) Todaro, M.; Buscarino, G.; Sciortino, L.; Alessi, A.; Messina, F.; Taddei, M.; Ranocchiaro, M.; Cannas, M.; Gelardi, F. M. Decomposition Process of Carboxylate MOF HKUST-1 Unveiled at the Atomic Scale Level. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (23), 12879–12889.
- (73) Schoenecker, P. M.; Carson, C. G.; Jasuja, H.; Flemming, C. J. J.; Walton, K. S. Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal–Organic Frameworks. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (18), 6513–6519.
- (74) Al-Janabi, N.; Alfutimie, A.; Siperstein, F. R.; Fan, X. Underlying Mechanism of the Hydrothermal Instability of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Metal-Organic Framework. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2016**, 10 (1), 103–107.
- (75) Henninger, S. K.; Jeremias, F.; Kummer, H.; Janiak, C. MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1 (16), 2625–2634.
- (76) Decoste, J. B.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Killops, K. L.; Browe, M. A.; Mahle, J. J. The Effect of Water Adsorption on the Structure of the Carboxylate Containing Metal-Organic Frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (38), 11922–11932.
- (77) Al-Janabi, N.; Deng, H.; Borges, J.; Liu, X.; Garforth, A.; Siperstein, F. R.; Fan, X. A Facile Post-Synthetic Modification Method To Improve Hydrothermal Stability and CO_2 Selectivity of CuBTC Metal–Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (29), 7941–7949.
- (78) Dawson, D. M.; Jamieson, L. E.; Mohideen, M. I. H.; McKinlay, A. C.; Smellie, I. A.; Cadou, R.; Keddie, N. S.; Morris, R. E.; Ashbrook, S. E. High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy of the Paramagnetic Metal-Organic Frameworks, STAM-1 and HKUST-1. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (3), 919–929.
- (79) Bezverkhyy, I.; Ortiz, G.; Chaplais, G.; Marichal, C.; Weber, G.; Bellat, J. P. MIL-53(Al) under Reflux in Water: Formation of $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ Shell and H_2BDC Molecules Intercalated into the Pores. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 183, 156–161.
- (80) Bruce, D. W.; O’Hare, D.; Walton, R. I. *Local Structural Characterisation*, Wiley.; 2014.
- (81) Alvarez, E.; Guillou, N.; Martineau, C.; Bueken, B.; Vandevorde, B.; Leguillouzer, C.; Fabry, P.; Nouar, F.; Taulelle, F.; Devos, D.; et al. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework A520. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54 (12), 3664–3668.
- (82) Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. a.; Balas, F.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (21), 6774–6780.
- (83) Kong, X.; Scott, E.; Ding, W.; Mason, J. A.; Long, J. R.; Reimer, J. A. CO_2 Dynamics in a Metal–Organic Framework with Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (35), 14341–14344.
- (84) Lin, L.-C.; Kim, J.; Kong, X.; Scott, E.; McDonald, T. M.; Long, J. R.; Reimer, J. A.; Smit, B. Understanding CO_2 Dynamics in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, 52 (16), 4410–4413.
- (85) Harris, R. K. (Robin K.; Wasylishen, R. E.; Duer, M. J. *NMR Crystallography*; Wiley, 2009.
- (86) Martineau, C. NMR Crystallography: Applications to Inorganic Materials. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2014**, 63, 1–12.
- (87) Ashbrook, S. E.; McKay, D. Combining Solid-State NMR Spectroscopy with First-Principles Calculations – a Guide to NMR Crystallography. *Chem. Commun.* **2016**,

- 52 (45), 7186–7204.
- (88) Martineau-Corcoc, C. NMR Crystallography: A Tool for the Characterization of Microporous Hybrid Solids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *33*, 35–43.
- (89) Haouas, M.; Taulelle, F.; Martineau, C. Recent Advances in Application of ^{27}Al NMR Spectroscopy to Materials Science. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *94–95*, 11–36.
- (90) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3 -Oxo-Centered Trinuclear Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10223–10230.
- (91) Madhu, P. ; Goldbourn, A.; Frydman, L.; Vega, S. Sensitivity Enhancement of the MQMAS NMR Experiment by Fast Amplitude Modulation of the Pulses. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307* (1–2), 41–47.
- (92) Haouas, M.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F. Monitoring the Activation Process of the Giant Pore MIL-100(Al) by Solid State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (36), 17934–17944.
- (93) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Morais, C. M.; Taulelle, F.; Montouillout, V.; Massiot, D. Synthesis, Crystal Structure and ^{71}Ga Solid State NMR of a MOF-Type Gallium Trimesate (MIL-96) with μ_3 -Oxo Bridged Trinuclear Units and a Hexagonal 18-Ring Network. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105* (1–2), 111–117.
- (94) Hajjar, R.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Marrot, J.; Férey, G.; Margiolaki, I.; Fink, G.; Morais, C.; Taulelle, F. ^{71}Ga Slow-CTMAS NMR and Crystal Structures of MOF-Type Gallium Carboxylates with Infinite Edge-Sharing Octahedra Chains (MIL-120 and MIL-124). *Chem. Mater.* **2011**, *23* (1), 39–47.
- (95) Persons, J.; Harbison, G. S. Slow Turning Reveals Enormous Quadrupolar Interactions (STREAQI). *J. Magn. Reson.* **2007**, *186* (2), 347–351.
- (96) Massiot, D.; Farman, I.; Gautier, N.; Trumeau, D.; Trokiner, A.; Coutures, J. P. ^{71}Ga and ^{69}Ga Nuclear Magnetic Resonance Study of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Resolution of Four- and Six-Fold Coordinated Ga Sites in Static Conditions. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1995**, *4* (4), 241–248.
- (97) Kim, N.; Hsieh, C. H.; Stebbins, J. F. Scandium Coordination in Solid Oxides and Stabilized Zirconia: ^{45}Sc NMR. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (16), 3855–3859.
- (98) Alba, M. D.; Chain, P.; Florian, P.; Massiot, D. ^{45}Sc Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (28), 12125–12132.
- (99) Rossini, A. J.; Schurko, R. W. Experimental and Theoretical Studies of ^{45}Sc NMR Interactions in Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (32), 10391–10402.
- (100) Oikawa, I.; Takamura, H. Correlation among Oxygen Vacancies, Protonic Defects, and the Acceptor Dopant in Sc-Doped BaZrO_3 Studied by ^{45}Sc Nuclear Magnetic Resonance. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6660–6667.
- (101) Mowat, J. P. S.; Miller, S. R.; Slawin, A. M. Z.; Seymour, V. R.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A. Synthesis, Characterisation and Adsorption Properties of Microporous Scandium Carboxylates with Rigid and Flexible Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (1), 322–333.
- (102) Mitchell, L.; Gonzalez-Santiago, B.; Mowat, J. P. S. S.; Gunn, M. E.; Williamson, P.; Acerbi, N.; Clarke, M. L.; Wright, P. A. Remarkable Lewis Acid Catalytic Performance of the Scandium Trimesate Metal Organic Framework MIL-100(Sc) for C-C and C=N Bond-Forming Reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (3), 606–617.

- (103) He, P.; Lucier, B. E. G.; Terskikh, V. V.; Shi, Q.; Dong, J.; Chu, Y.; Zheng, A.; Sutrisno, A.; Huang, Y. Spies Within Metal-Organic Frameworks: Investigating Metal Centers Using Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (41), 23728–23744.
- (104) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- (105) Charpentier, T. The PAW/GIPAW Approach for Computing NMR Parameters: A New Dimension Added to NMR Study of Solids. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2011**, *40* (1), 1–20.
- (106) Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10857–10859.
- (107) Guillerm, V.; Ragon, F.; Dan-Hardi, M.; Devic, T.; Vishnuvarthan, M.; Campo, B.; Vimont, A.; Clet, G.; Yang, Q.; Maurin, G.; et al. A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (37), 9267–9271.
- (108) Gómez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N.; B. Gómez-Lor; E. Gutiérrez-Puebla; M. Iglesias; M. A. Monge, *; et al. Novel 2D and 3D Indium Metal-Organic Frameworks: Topology and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (10), 2568–2573.
- (109) Perles, J.; Iglesias, M.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N. Rare-Earths as Catalytic Centres in Organo-Inorganic Polymeric Frameworks. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (17), 2683.
- (110) Daiguebonne, C.; Kerbellec, N.; Guillou, O.; Bünzli, J.-C.; Gumy, F.; Catala, L.; Mallah, T.; Audebrand, N.; Gérault, Y.; Bernot, K.; et al. Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (9), 3700–3708.
- (111) Wu, T.; Bu, X.; Liu, R.; Lin, Z.; Zhang, J.; Feng, P. A New Zeolitic Topology with Sixteen-Membered Ring and Multidimensional Large Pore Channels. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (26), 7771–7773.
- (112) Wu, T.; Bu, X.; Zhang, J.; Feng, P. New Zeolitic Imidazolate Frameworks: From Unprecedented Assembly of Cubic Clusters to Ordered Cooperative Organization of Complementary Ligands. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (24), 7377–7382.
- (113) Zhu, H.-F.; Fan, J.; Okamura, T.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N. Syntheses and Structures of Zinc(II), Silver(I), Copper(II), and Cobalt(II) Complexes with Imidazole-Containing Ligand: 1-(1-Imidazolyl)-4-(Imidazol-1-ylmethyl)Benzene. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5* (1), 289–294.
- (114) Shi, Q.; Chen, Z.; Song, Z.; Li, J.; Dong, J. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 672–675.
- (115) Stallmach, F.; Gröger, S.; Künzel, V.; Kärger, J.; Yaghi, O. M.; Hesse, M.; Müller, U. NMR Studies on the Diffusion of Hydrocarbons on the Metal-Organic Framework Material MOF-5. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (13), 2123–2126.
- (116) Biemmi, E.; Bein, T.; Stock, N. Synthesis and Characterization of a New Metal Organic Framework Structure with a 2D Porous System: $(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{BDC})_4] \cdot 3\text{DEF}$. *Solid State Sci.* **2006**, *8* (3–4), 363–370.
- (117) Mowat, J. P. S.; Miller, S. R.; Griffin, J. M.; Seymour, V. R.; Ashbrook, S. E.; Thompson, S. P.; Fairen-Jimenez, D.; Banu, A.-M.; Düren, T.; Wright, P. A. Structural Chemistry, Monoclinic-to-Orthorhombic Phase Transition, and CO₂ Adsorption Behavior of the Small Pore Scandium Terephthalate,

- $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$, and Its Nitro- And Amin. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (21), 10844–10858.
- (118) Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Horcajada, P.; Paula da Cunha, D.; Guillerm, V.; de Souza Costa, E.; Taulelle, F.; Martineau, C. Structure and Dynamics of the Functionalized MOF Type UiO-66(Zr): NMR and Dielectric Relaxation Spectroscopies Coupled with DFT Calculations. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (11), 2168–2177.
- (119) Gonzalez, J.; Nandini Devi, R.; Tunstall, D. P.; Cox, P. A.; Wright, P. A. Deuterium NMR Studies of Framework and Guest Mobility in the Metal–organic Framework Compound MOF-5, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *84* (1–3), 97–104.
- (120) Ashbrook, S. E.; Smith, M. E. Oxygen-17 NMR of Inorganic Materials. In *Encyclopedia of Magnetic Resonance*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2011.
- (121) Ashbrook, S. E.; Sneddon, S. New Methods and Applications in Solid-State NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15440–15456.
- (122) Müller, M.; Hermes, S.; Kähler, K.; van den Berg, M. W. E.; Muhler, M.; Fischer, R. A. Loading of MOF-5 with Cu and ZnO Nanoparticles by Gas-Phase Infiltration with Organometallic Precursors: Properties of Cu/ZnO@MOF-5 as Catalyst for Methanol Synthesis. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (14), 4576–4587.
- (123) Métro, T.-X.; Gervais, C.; Martinez, A.; Bonhomme, C.; Laurencin, D. Unleashing the Potential of ^{17}O NMR Spectroscopy Using Mechanochemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (24), 6803–6807.
- (124) Bignami, G. P. M.; Davis, Z. H.; Dawson, D. M.; Morris, S. A.; Russell, S. E.; McKay, D.; Parke, R. E.; Iuga, D.; Morris, R. E.; Ashbrook, S. E. Cost-Effective ^{17}O Enrichment and NMR Spectroscopy of Mixed-Metal Terephthalate Metal–organic Frameworks. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (4), 850–859.
- (125) Bakhmutov, V. I. Strategies for Solid-State NMR Studies of Materials: From Diamagnetic to Paramagnetic Porous Solids. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (2), 530–562.
- (126) Bertmer, M. Paramagnetic Solid-State NMR of Materials. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *81* (September 2016), 1–7.
- (127) Pell, A. J.; Pintacuda, G.; Grey, C. P. Paramagnetic NMR in Solution and the Solid State (in Press). *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2018**.
- (128) Ferey, G. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* (80-.). **2005**, *309* (5743), 2040–2042.
- (129) Klein, N.; Hoffmann, H. C.; Cadiou, A.; Getzschmann, J.; Lohe, M. R.; Paasch, S.; Heydenreich, T.; Adil, K.; Senkovska, I.; Brunner, E.; et al. Structural Flexibility and Intrinsic Dynamics in the $\text{M}_2(2,6\text{-Ndc})_2(\text{Dabco})$ (M = Ni, Cu, Co, Zn) Metal–organic Frameworks. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (20), 10303.
- (130) Gul-E-Noor, F.; Michel, D.; Krautscheid, H.; Haase, J.; Bertmer, M. Time Dependent Water Uptake in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF: Identification of Different Water Adsorption States by ^1H MAS NMR. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 8–13.
- (131) Nayeem, A.; Yesinowski, J. P. Calculation of Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Paramagnetic Solids. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (8), 4600–4608.
- (132) Peterson, G. W.; Wagner, G. W.; Balboa, A.; Mahle, J.; Sewell, T.; Karwacki, C. J. Ammonia Vapor Removal by $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and Its Characterization by MAS NMR. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (31), 13906–13917.

- (133) Mali, G. Looking into Metal-Organic Frameworks with Solid-State NMR Spectroscopy. In *Metal-Organic Frameworks*; InTech, 2016; p 25.
- (134) Smaldone, R. A.; Forgan, R. S.; Furukawa, H.; Gassensmith, J. J.; Slawin, A. M. Z.; Yaghi, O. M.; Stoddart, J. F. Metal-Organic Frameworks from Edible Natural Products. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (46), 8630–8634.
- (135) Gassensmith, J. J.; Furukawa, H.; Smaldone, R. A.; Forgan, R. S.; Botros, Y. Y.; Yaghi, O. M.; Stoddart, J. F. Strong and Reversible Binding of Carbon Dioxide in a Green Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15312–15315.
- (136) Sung Cho, H.; Deng, H.; Miyasaka, K.; Dong, Z.; Cho, M.; Neimark, A. V.; Ku Kang, J.; Yaghi, O. M.; Terasaki, O. Extra Adsorption and Adsorbate Superlattice Formation in Metal-Organic Frameworks. *Nature* **2015**, *527* (7579), 503–507.
- (137) McDonald, T. M.; Mason, J. A.; Kong, X.; Bloch, E. D.; Gygi, D.; Dani, A.; Crocellà, V.; Giordanino, F.; Odoh, S. O.; Drisdell, W. S.; et al. Cooperative Insertion of CO₂ in Diamine-Appended Metal-Organic Frameworks. *Nature* **2015**, *519* (7543), 303–308.
- (138) Thallapally, P. K.; Grate, J. W.; Motkuri, R. K. Facile Xenon Capture and Release at Room Temperature Using a Metal–organic Framework: A Comparison with Activated Charcoal. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (3), 347–349.
- (139) Jameson, C. J. Xe NMR. *Encycl. Magn. Reson.* **2009**.
- (140) Haake, M.; Pines, A.; Reimer, J. A.; Seydoux, R. Surface-Enhanced NMR Using Continuous-Flow Laser-Polarized Xenon. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (48), 11711–11712.
- (141) Springuel-Huet, M.-A. A.; Bonardet, J.-L. L.; Gédéon, A.; Fraissard, J.; Gedeon, A.; Fraissard, J. ¹²⁹Xe NMR Overview of Xenon Physisorbed in Porous Solids. *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37* (13), S1–S13.
- (142) Bonardet, J.-L.; Fraissard, J.; Gédéon, A.; Springuel-Huet, M.-A. Nuclear Magnetic Resonance of Physisorbed ¹²⁹Xe Used as a Probe to Investigate Porous Solids. *Catal. Rev.* **1999**, *41* (2), 115–225.
- (143) Weiland, E.; Springuel-Huet, M.-A. A.; Nossov, A.; Gédéon, A. ¹²⁹Xenon NMR: Review of Recent Insights into Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *225*, 41–65.
- (144) Van Miltenburg, A.; De Ménorval, L. C.; Stöcker, M. Characterization of the Pore Architecture Created by Alkaline Treatment of HMCM-22 Using ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy. *Catal. Today* **2011**, *168* (1), 57–62.
- (145) Fraissard, J.; Ito, T. ¹²⁹Xe NMR Study of Adsorbed Xenon: A New Method for Studying Zeolites and Metal-Zeolites. *Zeolites* **1988**, *8* (5), 350–361.
- (146) Springuel-Huet, M. A.; Fraissard, J. ¹²⁹Xe NMR of Xenon Adsorbed on the Molecular Sieves AlPO₄-11 and SAPO-11. Chemical Shift Anisotropy Related to the Asymmetry of the Adsorption Zones. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154* (4), 299–302.
- (147) Chen, Q. J.; Springuel-Huet, M. A.; Fraissard, J. ¹²⁹Xe NMR of Xenon Adsorbed on the Molecular Sieves AlPO₄-5, SAPO-5, MAPO-5, and SAPO-37. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159* (1), 117–121.
- (148) Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. ¹²⁹Xe NMR Studies of the Dynamics of Xenon in Siliceous ZSM-12 Zeolite. *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *10* (4), 559–574.
- (149) Suh, D. J.; Park, T. J.; Ihm, S. K.; Ryoo, R. Xenon-129 NMR Spectroscopy of Xenon Gas Adsorbed on Amorphous Carbons. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (9), 3767–3771.
- (150) Romanenko, K. V.; de Lacaillerie, J.-B. d’Espinoise; Lapina, O.; Fraissard, J. Is ¹²⁹Xe NMR a Useful Technique for Probing the Pore Structure and Surface Properties of Carbonaceous Solids? *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105* (1–2), 118–123.

- (151) Mansfeld, M.; Veeman, W. S. ^1H - ^{129}Xe Double Resonance NMR in a Polymer Blend. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 222 (5), 422–424.
- (152) Hagiwara, K.; Ebihara, T.; Urasato, N.; Fujikawa, T. Application of ^1H - ^{129}Xe NMR to Structural Analysis of MoS_2 Crystallites on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 285 (1–2), 132–138.
- (153) Ooms, K. J.; Wasylishen, R. E. ^{129}Xe NMR Study of Xenon in Iso-Reticular Metal-organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103 (1–3), 341–351.
- (154) Pawsey, S.; Moudrakovski, I.; Ripmeester, J.; Wang, L.-Q.; Exarhos, G. J.; Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Hyperpolarized ^{129}Xe Nuclear Magnetic Resonance Studies of Isorecticular Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (16), 6060–6067.
- (155) Böhlmann, W.; Pöpl, A.; Sabo, M.; Kaskel, S. Characterization of the Metal-Organic Framework Compound $\text{Cu}_3(\text{Benzene } 1,3,5\text{-Tricarboxylate})_2$ by Means of ^{129}Xe Nuclear Magnetic and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (41), 20177–20181.
- (156) Springuel-Huet, M.-A.; Nossov, A.; Adem, Z.; Guenneau, F.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Gédéon, A. ^{129}Xe NMR Study of the Framework Flexibility of the Porous Hybrid MIL-53(Al). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (33), 11599–11607.
- (157) Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-Ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (38), 12808–12814.
- (158) Boutin, A.; Springuel-Huet, M.-A.; Nossov, A.; Gédéon, A.; Loiseau, T.; Volkringer, C.; Férey, G.; Coudert, F.-X.; Fuchs, A. H. Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48 (44), 8314–8317.
- (159) Neimark, A. V.; Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. Stress-Based Model for the Breathing of Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1 (1), 445–449.
- (160) Bon, V.; Pallmann, J.; Eisbein, E.; Hoffmann, H. C.; Senkovska, I.; Schwedler, I.; Schneemann, A.; Henke, S.; Wallacher, D.; Fischer, R. A.; et al. Characteristics of Flexibility in Metal-Organic Framework Solid Solutions of Composition $[\text{Zn}_2(\text{BME-Bdc})_x(\text{DB-Bdc})_{2-x}\text{dabco}]_n$: In Situ Powder X-Ray Diffraction, in Situ NMR Spectroscopy, and Molecular Dynamics Simulations. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 64–74.
- (161) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, 45 (36), 5974–5978.
- (162) Devautour-Vinot, S.; Martineau, C.; Diaby, S.; Ben-Yahia, M.; Miller, S.; Serre, C.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Taulelle, F.; Maurin, G. Caffeine Confinement into a Series of Functionalized Porous Zirconium MOFs: A Joint Experimental/Modeling Exploration. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (22), 11694–11704.
- (163) Maly, T.; Debelouchina, G. T.; Bajaj, V. S.; Hu, K.-N.; Joo, C.-G.; Mak-Jurkauskas, M. L.; Sirigiri, J. R.; van der Wel, P. C. A.; Herzfeld, J.; Temkin, R. J.; et al. Dynamic Nuclear Polarization at High Magnetic Fields. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128 (5), 052211.
- (164) Griffin, R. G.; Prisner, T. F. High Field Dynamic Nuclear Polarization—the Renaissance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (22), 5737.
- (165) Rossini, A. J.; Zagdoun, A.; Lelli, M.; Canivet, J.; Aguado, S.; Ouari, O.; Tordo, P.; Rosay, M.; Maas, W. E.; Copéret, C.; et al. Dynamic Nuclear Polarization Enhanced

- Solid-State NMR Spectroscopy of Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (1), 123–127.
- (166) Volkringer, C.; Meddouri, M.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Audebrand, N.; Latroche, M. The Kagomé Topology of the Gallium and Indium Metal-Organic Framework Types with a MIL-68 Structure: Synthesis, XRD, Solid-State NMR Characterizations, and Hydrogen Adsorption. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (24), 11892–11901.
- (167) Pourpoint, F.; Thankamony, A. S. L.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Trébosc, J.; Aussenac, F.; Carnevale, D.; Bodenhausen, G.; Vezin, H.; Lafon, O.; et al. Probing ^{27}Al - ^{13}C Proximities in Metal-organic Frameworks Using Dynamic Nuclear Polarization Enhanced NMR Spectroscopy. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (8), 933–935.
- (168) Levitt, M. H. *Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance (2nd Ed.)*, Wiley.; Chichester Ed., 2008.
- (169) Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*; Blackwell Publishing Ltd, 2004.
- (170) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*; Hartcourt Brace & Company: London, 1999.
- (171) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon, 2002.
- (172) Reich, H. J.; Jautelat, M.; Messe, M. T.; Weigert, F. J.; Roberts, J. D. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Carbon-13 Spectra of Steroids. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (26), 7445–7454.
- (173) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R. G. Heteronuclear Decoupling in Rotating Solids. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (16), 6951–6958.
- (174) Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *J. Magn. Reson.* **2000**, *142* (1), 97–101.
- (175) Hartmann, S. R.; Hahn, E. L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.* **1962**, *128* (5), 2042–2053.
- (176) Schaefer, J.; Stejskal, E. O. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Polymers Spinning at the Magic Angle. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (4), 1031–1032.
- (177) Krajnc, A.; Kos, T.; Zabukovec Logar, N.; Mali, G. A Simple NMR-Based Method for Studying the Spatial Distribution of Linkers within Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, n/a-n/a.
- (178) Christiansen, S. C.; Hedin, N.; Epping, J. D.; Janicke, M. T.; del Amo, Y.; Demarest, M.; Brzezinski, M.; Chmelka, B. F. Sensitivity Considerations in Polarization Transfer and Filtering Using Dipole–dipole Couplings: Implications for Biomineral Systems. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2006**, *29* (1–3), 170–182.
- (179) Metz, G.; Wu, X. L.; Smith, S. O. Ramped-Amplitude Cross Polarization in Magic-Angle-Spinning NMR. *J. Magn. Reson. Ser. A* **1994**, *110* (2), 219–227.
- (180) Samoson, A.; Lippmaa, E.; Pines, A. High Resolution Solid-State N.M.R. - Averaging of Second-Order Effects by Means of a Double-Rotor. *Mol. Phys.* **1988**, *65* (4), 1013–1018.
- (181) Llor, A.; Virlet, J. Towards High-Resolution NMR of More Nuclei in Solids: Sample Spinning with Time-Dependent Spinner Axis Angle. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152* (2–3), 248–253.
- (182) Frydman, L.; Harwood, J. S. Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5367–5368.
- (183) Medek, A.; Harwood, J. S.; Frydman, L. Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning

- NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (51), 12779–12787.
- (184) Massiot, D. Sensitivity and Lineshape Improvements of MQ-MAS by Rotor-Synchronized Data Acquisition. *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *122* (2), 240–244.
- (185) Amoureux, J.-P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. Z Filtering in MQMAS NMR. *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *123* (1), 116–118.
- (186) Amoureux, J.-P.; Fernandez, C. Triple, Quintuple and Higher Order Multiple Quantum MAS NMR of Quadrupolar Nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1998**, *10* (4), 211–223.
- (187) Ashbrook, S. E.; Wimperis, S. Multiple-Quantum Cross-Polarization and Two-Dimensional MQMAS NMR of Quadrupolar Nuclei. *J. Magn. Reson.* **2000**, *147* (2), 238–249.
- (188) Pike, K. J.; Malde, R. P.; Ashbrook, S. E.; McManus, J.; Wimperis, S. Multiple-Quantum MAS NMR of Quadrupolar Nuclei. Do Five-, Seven- and Nine-Quantum Experiments Yield Higher Resolution than the Three-Quantum Experiment? *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, *16* (3), 203–215.
- (189) Gan, Z.; Kwak, H.-T. Enhancing MQMAS Sensitivity Using Signals from Multiple Coherence Transfer Pathways. *J. Magn. Reson.* **2004**, *168* (2), 346–351.
- (190) Malicki, N.; Mafra, L.; Quoineaud, A.-A.; Rocha, J.; Thibault-Starzyk, F.; Fernandez, C. Multiplex MQMAS NMR of Quadrupolar Nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2005**, *28* (1), 13–21.
- (191) Kentgens, A. P. ; Verhagen, R. Advantages of Double Frequency Sweeps in Static, MAS and MQMAS NMR of Spin $I = 3/2$ Nuclei. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300* (3–4), 435–443.
- (192) Gan, Z. Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (13), 3242–3243.
- (193) Vega, A. J. CP/MAS of Quadrupolar $S = 3/2$ Nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1992**, *1* (1), 17–32.
- (194) Gan, Z. $^{13}\text{C}/^{14}\text{N}$ Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation with Rotary Resonance and REDOR Dipolar Recoupling. *J. Magn. Reson.* **2007**, *184* (1), 39–43.
- (195) Trebosc, J.; Hu, B.; Amoureux, J. P.; Gan, Z. Through-Space R^3 -HETCOR Experiments between Spin-1/2 and Half-Integer Quadrupolar Nuclei in Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.* **2007**, *186* (2), 220–227.
- (196) Tricot, G.; Trébosc, J.; Pourpoint, F.; Gauvin, R.; Delevoye, L. The D-HMQC MAS-NMR Technique. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier Ltd., 2014; Vol. 81, pp 145–184.
- (197) Hu, B.; Trébosc, J.; Amoureux, J. P. Comparison of Several Hetero-Nuclear Dipolar Recoupling NMR Methods to Be Used in MAS HMQC/HSQC. *J. Magn. Reson.* **2008**, *192* (1), 112–122.
- (198) Gan, Z.; Amoureux, J. P.; Trébosc, J. Proton-Detected ^{14}N MAS NMR Using Homonuclear Decoupled Rotary Resonance. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435* (1–3), 163–169.
- (199) Brinkmann, A.; Kentgens, A. P. M. Proton-Selective ^{17}O – ^1H Distance Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (46), 14758–14759.
- (200) Levitt, M. H.; Oas, T. G.; Griffin, R. G. Rotary Resonance Recoupling in Heteronuclear Spin Pair Systems. *Isr. J. Chem.* **1988**, *28* (4), 271–282.
- (201) Fu, R.; Smith, S. A.; Bodenhausen, G. Recoupling of Heteronuclear Dipolar

- Interactions in Solid State Magic-Angle Spinning NMR by Simultaneous Frequency and Amplitude Modulation. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272 (5–6), 361–369.
- (202) Gullion, T.; Schaefer, J. Rotational-Echo Double-Resonance NMR. *J. Magn. Reson.* **1989**, 81 (1), 196–200.
- (203) Emswiler, M.; Hahn, E. L.; Kaplan, D. Pulsed Nuclear Resonance Spectroscopy. *Phys. Rev.* **1960**, 118 (2), 414–424.
- (204) Schaefer, J. “Development of REDOR Rotational-Echo Double-Resonance NMR” by Terry Gullion and Jacob Schaefer [J. Magn. Reson. 81 (1989) 196–200]. *J. Magn. Reson.* **2011**, 213 (2), 421–422.
- (205) Hing, A. W.; Vega, S.; Schaefer, J. Transferred-Echo Double-Resonance NMR. *J. Magn. Reson.* **1992**, 96 (1), 205–209.
- (206) Kervern, G.; Pintacuda, G.; Zhang, Y.; Oldfield, E.; Roukoss, C.; Kuntz, E.; Herdtweck, E.; Basset, J.-M.; Cadars, S.; Lesage, A.; et al. Solid-State NMR of a Paramagnetic DIAD-Fe(II) Catalyst: Sensitivity, Resolution Enhancement, and Structure-Based Assignments. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (41), 13545–13552.
- (207) Grey, C. P.; Vega, A. J. Determination of the Quadrupole Coupling Constant of the Invisible Aluminum Spins in Zeolite HY with $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (31), 8232–8242.
- (208) Gullion, T. Detecting ^{13}C – ^{17}O Dipolar Interactions by Rotational-Echo, Adiabatic-Passage, Double-Resonance NMR. *J. Magn. Reson. Ser. A* **1995**, 117 (2), 326–329.
- (209) Gullion, T. Measurement of Dipolar Interactions between Spin-1/2 and Quadrupolar Nuclei by Rotational-Echo, Adiabatic-Passage, Double-Resonance NMR. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246 (3), 325–330.
- (210) Chen, L.; Lu, X.; Wang, Q.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Deng, F.; Amoureux, J. P. Distance Measurement between a Spin-1/2 and a Half-Integer Quadrupolar Nuclei by Solid-State NMR Using Exact Analytical Expressions. *J. Magn. Reson.* **2010**, 206 (2), 269–273.
- (211) Chen, L.; Wang, Q.; Hu, B.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Deng, F.; Amoureux, J.-P. Measurement of Hetero-Nuclear Distances Using a Symmetry-Based Pulse Sequence in Solid-State NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (32), 9395.
- (212) Lu, X.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Amoureux, J.-P. Detailed Analysis of the S-RESPDOR Solid-State NMR Method for Inter-Nuclear Distance Measurement between Spin-1/2 and Quadrupolar Nuclei. *J. Magn. Reson.* **2012**, 215, 34–49.
- (213) Gan, Z. Measuring Multiple Carbon–nitrogen Distances in Natural Abundant Solids Using R-RESPDOR NMR. *Chem. Commun.* **2006**, No. 45, 4712–4714.
- (214) Lafon, O.; Wang, Q.; Hu, B.; Vasconcelos, F.; Trébosc, J.; Cristol, S.; Deng, F.; Amoureux, J. Indirect Detection via Spin-1 / 2 Nuclei in Solid State NMR Spectroscopy: Application to the Observation of Proximities between Protons and Quadrupolar Nuclei. *Society* **2009**, 113 (46), 12864–12878.
- (215) Lu, X.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Tricot, G.; Delevoye, L.; Méar, F.; Montagne, L.; Amoureux, J. P. Observation of Proximities between Spin-1/2 and Quadrupolar Nuclei: Which Heteronuclear Dipolar Recoupling Method Is Preferable? *J. Chem. Phys.* **2012**, 137 (14), 144201.
- (216) Pourpoint, F.; Trébosc, J.; Gauvin, R. M.; Wang, Q.; Lafon, O.; Deng, F.; Amoureux, J.-P. Measurement of Aluminum–Carbon Distances Using S-RESPDOR NMR Experiments. *ChemPhysChem* **2012**, 13 (16), 3605–3615.
- (217) Pourpoint, F.; Morin, Y.; Gauvin, R. M.; Trébosc, J.; Capet, F.; Lafon, O.; Amoureux, J. P. Advances in Structural Studies on Alkylaluminum Species in the Solid State via Challenging ^{27}Al – ^{13}C NMR Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (35), 18091–18099.

- (218) Pourpoint, F.; Yehl, J.; Li, M.; Gupta, R.; Trébosc, J.; Lafon, O.; Amoureux, J.-P.; Polenova, T. NMR Crystallography of an Oxovanadium(V) Complex by an Approach Combining Multinuclear Magic Angle Spinning NMR, DFT, and Spin Dynamics Simulations. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (8), 1619–1626.
- (219) Li, S.; Pourpoint, F.; Trébosc, J.; Zhou, L.; Lafon, O.; Shen, M.; Zheng, A.; Wang, Q.; Amoureux, J.-P.; Deng, F. Host–Guest Interactions in Dealuminated HY Zeolite Probed by ^{27}Al - ^{13}C Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (17), 3068–3072.
- (220) Hirsemann, D.; Köster, T. K.-J.; Wack, J.; van Wüllen, L.; Breu, J.; Senker, J. Covalent Grafting to μ -Hydroxy-Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (13), 3152–3158.
- (221) Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford Sci.; Oxford University Press: Oxford, 1987.
- (222) Bain, A. D. Chemical Exchange in NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2003**, *43* (3–4), 63–103.
- (223) Jeener, J.; Meier, B. H.; Bachmann, P.; Ernst, R. R. Investigation of Exchange Processes by Two-dimensional NMR Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71* (11), 4546–4553.
- (224) Willem, R. 2D NMR Applied to Dynamic Stereochemical Problems. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *20* (1), 1–94.
- (225) Orrell, K. G.; Šik, V.; Stephenson, D. Quantitative Investigations of Molecular Stereodynamics by 1D and 2D NMR Methods. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22* (2), 141–208.
- (226) Bain, A. D.; Fletcher, D. A. Selective-Inversion Experiments Applied to Chemical Exchange in Coupled Spin Systems. *Mol. Phys.* **1998**, *95* (6), 1091–1098.
- (227) Forsén, S.; Hoffman, R. A. Study of Moderately Rapid Chemical Exchange Reactions by Means of Nuclear Magnetic Double Resonance. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39* (11), 2892–2901.
- (228) Forsén, S.; Hoffman, R. A. Exchange Rates by Nuclear Magnetic Multiple Resonance. III. Exchange Reactions in Systems with Several Nonequivalent Sites. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40* (5), 1189–1196.
- (229) Bain, A. D. The CIFIT Program. **2000**, No. 1, 1–16.

Chapitre II

Apport de la RMN ^{45}Sc pour la caractérisation
de modifications structurales

Chapitre II - Apport de la RMN ^{45}Sc pour la caractérisation de modifications structurales

1. Introduction

Les composés de type MOF sont des matériaux occupant une place essentielle dans la recherche actuelle compte tenu de leurs propriétés intéressantes dans de nombreux domaines, notamment en catalyse. D'ailleurs, il a été démontré dans ces composés que la présence de sites insaturés était responsable de propriétés catalytiques de type acide de Lewis.^{1,2} Ces sites sont également des sites d'adsorption privilégiés pour la capture de molécules telles que le dihydrogène (H_2)³ ou le monoxyde de carbone (CO).^{4,5} Quelques techniques ont déjà été utilisées pour caractériser au mieux ces sites catalytiques notamment la spectroscopie infrarouge (IR)³⁻⁵ ou l'adsorption de H_2 .³ La spectroscopie RMN semble complémentaire de ces méthodes car il s'agit d'une technique de caractérisation puissante pour sonder l'environnement local des noyaux. En effet, il est bien connu que le déplacement chimique isotrope d'un centre métallique est relié à son environnement chimique et donc à sa coordinence, comme dans le cas des MOF.⁶⁻⁹ La RMN apparaît donc sensible à des variations structurales telles que des changements de coordinences. Cette étude porte donc sur la caractérisation de sites insaturés dans le cas de MOF au scandium par RMN des solides dans le but de mieux appréhender les propriétés de ces matériaux.

2. Contexte

2.1. Structure

Afin de détecter la formation de site scandium pentacoordiné par RMN des solides, trois matériaux ont été sélectionnés :

- $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DMF})$, noté Sc_3BTB_2 par la suite (avec H_3BTB = acide 1,3,5-tris(4-carboxyphényle)-benzène et DMF = *N,N*-diméthylformamide, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$),
- $[\text{Sc}_3\text{O}((\text{OH})_2\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3(\text{DEF})_4$, noté $\text{MIL-88}(\text{Sc})$ par la suite (avec $(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{BDC}$ = acide 2,5-dihydroxytéréphthalique et DEF = *N,N*-diéthylformamide, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$)
- $\text{Sc}_3\text{O}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$, noté par la suite $\text{MIL-100}(\text{Sc})$ (avec H_3BTC = 1,3,5-benzènetricarboxylate)

Ces composés ont la particularité de posséder des topologies différentes mais de partager le même trimère de scandium. Ce trimère (Figure II. 1-A) se compose de trois atomes de scandium hexacoordinés, liés par un sommet de type $\mu_3\text{-O}$. Ces octaèdres sont pontés entre

eux au niveau de leurs plans carrés par les fonctions carboxylate des ligands organiques. Enfin, les sommets restants des trois octaèdres présentent une molécule d'eau terminale ou un groupement hydroxyle.

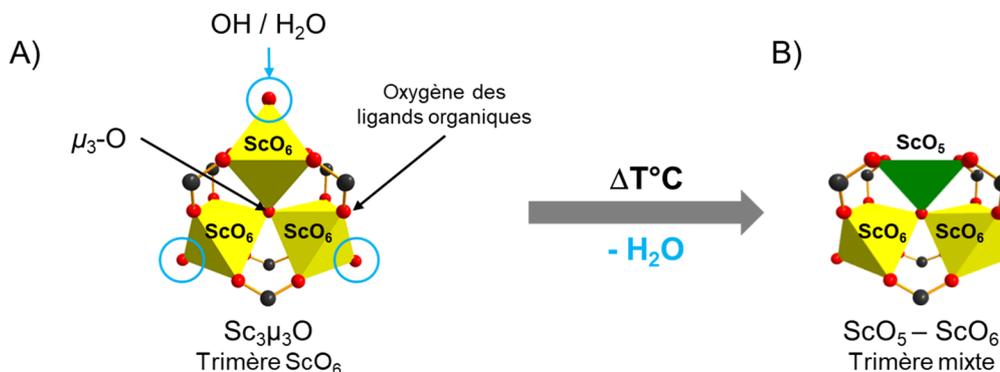


Figure II. 1- Représentation A) du trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium hexacoordiné et B) du trimère mixte $\text{ScO}_5\text{-ScO}_6$.

Sous l'action de la température, il est possible de retirer une molécule d'eau terminale de l'un de des octaèdres de scandium du trimère (Figure II. 1-B). La coordinence de cet atome de scandium passe alors de VI à V ce qui conduit à la formation d'un trimère mixte $\text{ScO}_6\text{-ScO}_5$. De plus, ce changement de coordinence n'entraîne pas de modifications drastiques de la structure cristalline du matériau et est réversible.³ Le deuxième chapitre de cette thèse a pour but de caractériser cette modification structurale par RMN ^{45}Sc .

2.2. RMN ^{45}Sc dans les MOF

Grâce à une abondance naturelle de 100% et un rapport gyromagnétique relativement proche de celui du carbone-13 : $\gamma(^{45}\text{Sc}) \approx 0,967\gamma(^{13}\text{C})$, les caractéristiques RMN du noyau ^{45}Sc sont assez favorables pour étudier son environnement local au sein d'un matériau.^{7,10,11} Son spin 7/2 indique qu'il s'agit d'un noyau quadripolaire. Celui-ci sera alors soumis à l'interaction quadripolaire, qui conduit à un élargissement des signaux RMN. La transition centrale entre les niveaux d'énergie +1/2 et -1/2 est élargie par l'interaction quadripolaire au second ordre. Pour cette raison, les expériences RMN ^{45}Sc réalisées au cours de cette étude ont toutes été enregistrées à haut champ magnétique ($B_0 = 18,8 \text{ T}$), afin de limiter cet élargissement et ainsi améliorer la résolution. De plus, l'attribution des spectres peut être confirmée par des calculs *ab initio*^{8,12,13} La littérature a déjà montré que le déplacement chimique isotrope du ^{45}Sc était sensible au changement de coordinence du scandium^{7-9,14,15} et notamment dans les MOF à base de scandium.¹⁶ Ainsi dans le cas d'atomes de scandium coordonnés par un seul type d'élément, des études indiquent qu'une augmentation de la coordinence du scandium est suivie par une diminution du déplacement chimique isotrope.^{7,13} Enfin, l'enregistrement de spectre ^{45}Sc haute résolution a déjà permis de mettre en évidence la formation de site ScO_5 dans le composé BaZrO_3 dopé au scandium.^{14,15} Dans le cadre de cette étude, des techniques de RMN avancées peuvent être utilisées,

notamment : l'enregistrement de spectre haute résolution (MQMAS), de corrélation hétéronucléaire (*D*-HMQC) ou d'édition spectrale (SFAM-RESPDOR) (chapitre I).

3. Le Sc_3BTB_2

Afin d'observer le changement de coordinence du scandium, le premier MOF étudié a été le Sc_3BTB_2 .³ Ce composé a été choisi comme matériau modèle car la présence de site ScO_5 a déjà été prouvée par spectroscopie infrarouge lors de son activation thermique.³

3.1. Description structurale

Le Sc_3BTB_2 est formé à partir des trimères de scandium décrits précédemment et de l'acide 1,3,5-tris(4-carboxyphényle)-benzène (noté H_3BTB) (Figure II. 2-A). Il cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P\bar{6}2c$, dont les paramètres de maille sont : $a = 31,470(4) \text{ \AA}$ et $c = 16,843(3) \text{ \AA}$, avec une topologie sous la forme de canaux hexagonaux d'environ 23 \AA de diamètre (Figure II. 2-C et D). Enfin, sa maille élémentaire intègre deux sites cristallographiques non équivalents pour le scandium.

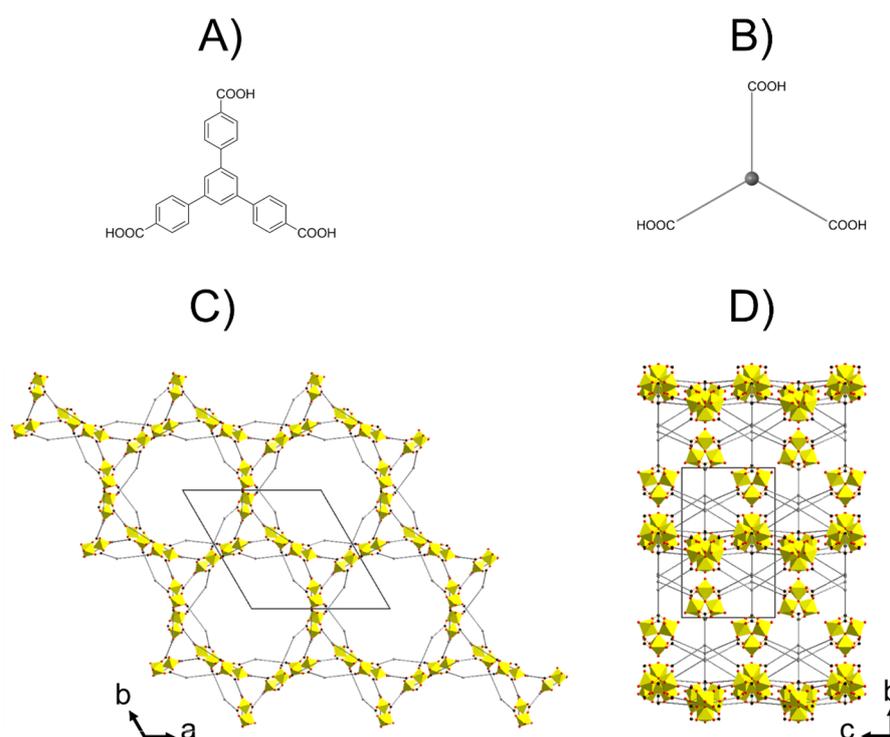


Figure II. 2- A) Ligand H_3BTB ; B) forme simplifiée du ligand H_3BTB . Représentation du composé Sc_3BTB_2 tel qu'utilisé dans la représentation des canaux hexagonaux de Sc_3BTB_2 C) selon l'axe c et D) selon l'axe a . Couleurs des atomes : jaune scandium, noir carbone et rouge oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

3.2. Synthèse

La synthèse du matériau Sc_3BTB_2 est basée sur le protocole proposé par Ibarra *et al.*³ Sa description est détaillée en annexe et le Tableau II. 1 regroupe les différentes notations employées pour le Sc_3BTB_2 .

Tableau II. 1-Notation et caractéristiques des différentes formes du composé Sc_3BTB_2 utilisées.

Notation	Caractéristiques
$\text{Sc}_3\text{BTB}_2\text{-as}$	Obtenu après synthèse
Sc_3BTB_2	Filtré, saturé en acétone, séché

3.3. Etude préliminaire par DRX-HT et ATG

La pureté du matériau synthétisé a été vérifiée par DRX sur poudre et présente un très bon accord avec le diffractogramme sur poudre calculé (Figure II. 3).

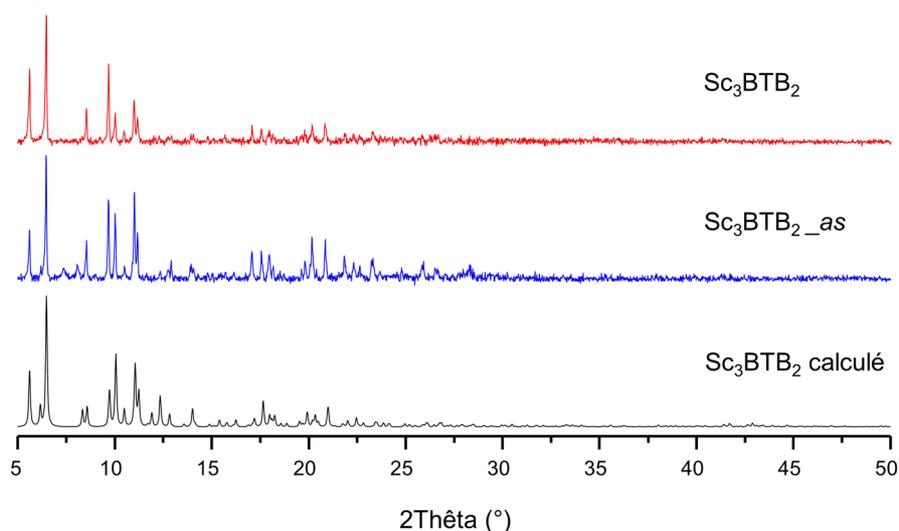


Figure II. 3- Comparaison des DRX sur poudre du composé Sc_3BTB_2 : en noir calculé à partir de la structure publiée, en bleu et rouge enregistrés sur les composés $\text{Sc}_3\text{BTB}_2\text{-as}$ et Sc_3BTB_2 respectivement (pas de $0,02^\circ$, 19 min, λ_{Cu}).

Le suivi du comportement thermique du composé Sc_3BTB_2 a été réalisé par ATG et DRX-HT sous air (Figure II. 4). L'ATG se divise en plusieurs zones. Deux zones sont visibles entre $70\text{-}200^\circ\text{C}$ et $200\text{-}390^\circ\text{C}$ avec des pertes de masse modérées de 5 et 8 % respectivement. Ces pertes sont attribuées à la désorption d'espèces volatiles (solvants de synthèses principalement) ainsi qu'au départ des molécules d'eau terminales présentes dans le trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium. Ensuite, l'ATG de Sc_3BTB_2 présente également une forte perte de masse (57 %) entre 390°C et 460°C qui correspond à la décomposition du ligand de la structure et conduit à la formation de l'oxyde de scandium (Sc_2O_3). Ces conclusions sont confirmées par DRX : il n'y a pas de changement drastique dans les diffractogrammes à basses températures (Figure II. 4, diffractogrammes bleus) ; alors qu'une destruction de la structure est confirmée pour une température de 380°C (Figure II. 4, diffractogramme rouge) par la diminution de l'intensité diffractée ainsi que par le net élargissement des pics de diffraction. Pour des températures supérieures à 400°C (Figure II. 4, diffractogrammes noirs), la disparition des pics de diffraction entre 5° et 20° (2θ) indiquent la destruction du MOF. Seuls les pics attribuables à l'oxyde de scandium (Sc_2O_3) sont alors observés.

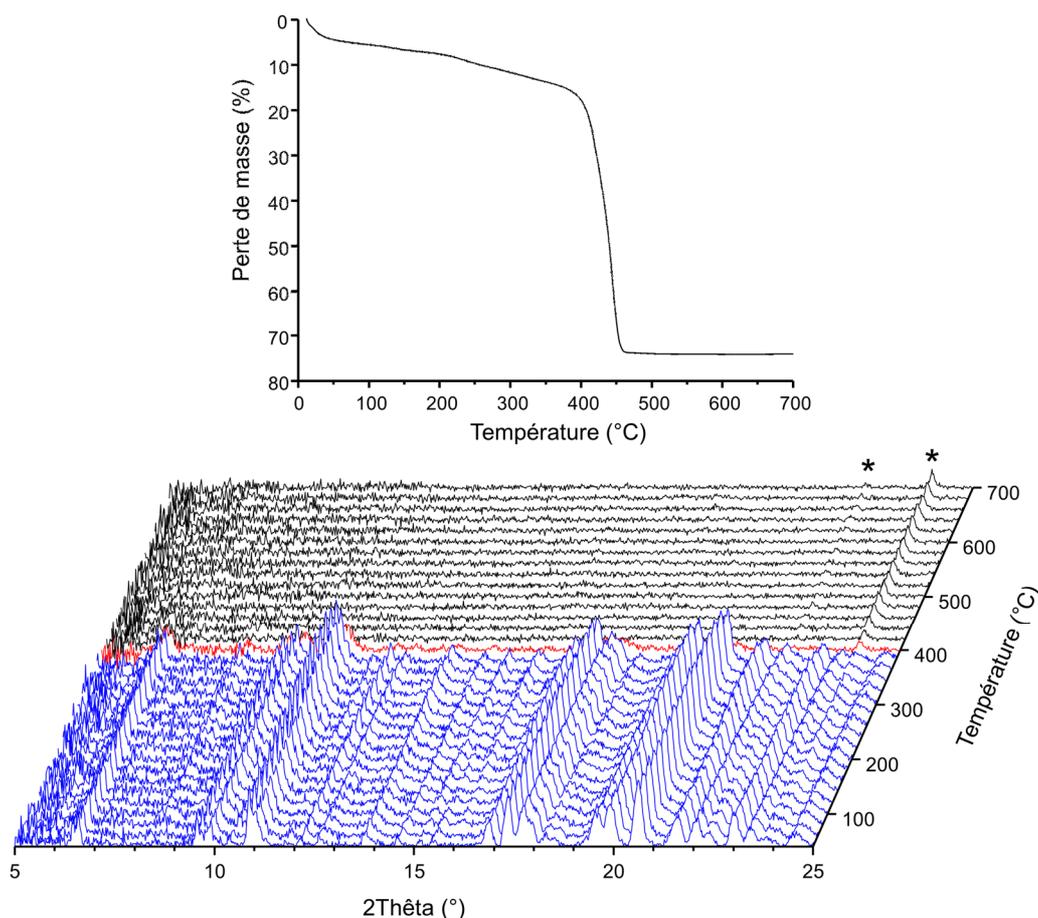


Figure II. 4- Analyse thermogravimétrique (haut ; 1 °C/min) et DRX-HT sur poudre (2,4 °C/min, λ_{Cu}) sous air de Sc_3BTB_2 . Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 20 °C après 2 min de stabilisation (pas de 0,02°, 17 min par palier, λ_{Cu}). Les * correspondent aux réflexions de Sc_2O_3 .

3.4. Etude par RMN

3.4.1. Préparation des échantillons

L'étude de la présence du site scandium pentacoordiné par RMN nécessite une préparation spécifique des échantillons, afin d'éviter tout contact avec l'humidité de l'air qui pourrait provoquer des modifications structurales. Afin d'assurer une déshydratation optimale de la structure, les composés ont tout d'abord été placés sous vide grâce à un appareil de mesure d'adsorption de gaz (analyseur de surface et de porosité, MicromeriticsASAP2020). Ces derniers, ont été chauffés à des températures précises (Tableau II. 2), puis remis à pression atmosphérique avec de l'azote. Les échantillons sont alors transférés dans une boîte à gants sous argon, où se réalise la préparation des échantillons pour les analyses RMN (rotor 3,2 mm en zircon). Ce mode de préparation a été employé car celui-ci est très proche de la méthode employée par Ibarra *et al.*³, dont l'efficacité à former des sites scandium pentacoordinés dans le Sc_3BTB_2 a été prouvée par spectroscopie infrarouge.³

A partir des conclusions publiées par Ibarra *et al.*³ ainsi que les résultats obtenus en ATG et en thermodiffraction, les températures de traitement des échantillons pour l'étude par RMN ont été choisies (Tableau II. 2) :

Tableau II. 2- Conditions de chauffage des échantillons du composé Sc_3BTB_2 déshydraté sous vide ($2\ \mu\text{mHg}$) pour l'analyse RMN.

	N° 1	N° 2	N°3	N°4
Température (°C)	170	250	275	325
Durée (h)	12	5	5	3

3.4.2. RMN 1D

Afin d'observer les sites insaturés les spectres RMN 1D ^1H et ^{45}Sc ont été enregistrés à haut champ magnétique ($B_0 = 18,8\ \text{T}$) en rotation à l'angle magique ($\nu_R = 20\ \text{kHz}$) sur le matériau Sc_3BTB_2 préalablement traité selon les conditions décrites dans le Tableau II. 2. Les résultats obtenus en observation directe du ^{45}Sc (DEMAS = *Direct Excitation Magic Angle Spinning*) et du ^1H (DEPTH¹⁷) sont présentés dans la Figure II. 5.

Le spectre RMN ^1H du Sc_3BTB_2 de référence (Figure II. 5-A) montre une résonance très intense à 3,7 ppm attribuée à l'eau adsorbée au sein des pores du MOF. Par souci de clarté, l'intensité de ce signal a été tronqué. Les solvants employés pour la synthèse du MOF (DMF et THF = tétrahydrofurane) sont responsables des signaux à 0,8 et 2,6 ppm pour le THF alors que le signal à 2,0 ppm provient du DMF. Le signal du solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2 à 5,5 ppm)¹⁸⁻²⁰ n'est pas visible dans le spectre car ce dernier se trouve dans la zone du spectre (5 à 12 ppm) correspondant aux nombreux protons aromatiques du ligand BTB. L'attribution précise de cette zone n'a pas été réalisée car celle-ci nécessiterait la réalisation d'expériences de corrélation à deux dimensions (^1H - ^{13}C et ^1H - ^1H notamment), ce qui n'était pas l'objet de cette étude. Le spectre RMN ^1H de l'échantillon chauffé à 170 °C (Figure II. 5-B) confirme les attributions précédentes. En effet, la très forte diminution de l'intensité du signal de l'eau (3,7 ppm) et des signaux à 0,8, 2 et 2,6 ppm est en accord avec l'élimination d'espèces volatiles (solvants) présents dans la porosité du matériau par l'action de la température et du vide. Cependant un signal large à 3,8 ppm est attribué aux groupements H_2O et OH terminaux présents sur le trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium de la structure. Ces résultats sont en accord avec l'ATG (Figure II. 4). Lorsque l'échantillon subit un traitement thermique sous vide à 275 °C et 325 °C (Figure II. 5-C et D), la signature des protons du ligand située entre 5 et 12 ppm demeure quasiment inchangée ce qui indique la conservation de la structure du MOF. En revanche, l'intensité du signal large observé à 3,8 ppm diminue avec l'augmentation de température, ce qui est en accord avec une déshydratation plus importante du trimère de scandium. Ces dernières observations concordent également avec les résultats obtenus en ATG et thermodiffraction.

Le spectre RMN ^{45}Sc du matériau de référence (Figure II. 5-A) présente une seule résonance à 50 ppm environ attribuée au scandium en environnement octaédrique (ScO_6). Cette attribution est en accord avec la littérature.^{10,16} Cependant, la résolution ne permet pas de différencier les deux sites scandium présents dans la structure cristalline du Sc_3BTB_2 même si la forme de raie observée diffère de la forme de raie quadripolaire classique. Cette différence peut s'expliquer par la superposition de signaux provenant des différents environnements du ^{45}Sc présent dans le trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium. Ces sites correspondent aux sites scandium liés aux groupements hydroxyle terminaux ou aux molécules d'eau terminales ainsi qu'aux ligands.

Après un traitement thermique à 170 °C sous vide (Figure II. 5-B) le signal le plus intense en RMN ^{45}Sc (50 ppm dans le matériau de référence) se déplace vers les plus basses fréquences (25 ppm). Ce décalage peut s'expliquer par la rotation de 90° des cycles benzéniques autour de la liaison simple entre les carbones hybridés sp^2 du ligand lors de l'élimination des molécules piégées au sein des pores. En effet, cette rotation du cycle benzénique a déjà été observée par RMN ^2H dans le MIL-53(Cr) et le MIL-47(V), formés avec le ligand téréphtalate.²¹ Une étude plus approfondie de ce phénomène par deutération du ligand est en cours. La largeur de raie du signal attribué au ScO_6 à 170°C (Figure II. 5-B) est également plus importante que dans le cas du matériau de référence (Figure II. 5-A). Cet élargissement du signal RMN ^{45}Sc est attribuable à une distribution de l'orientation des cycles benzéniques précédemment mentionnée et provoquée par l'augmentation de la température. En parallèle de ces observations, de nouveaux signaux déblindés apparaissent, autour de 85 ppm, avec une intensité très faible (5 % du total de l'intensité intégrée) dans le spectre RMN ^{45}Sc . L'intensité de ces signaux augmente fortement avec la température du traitement thermique sous vide (Figure II. 5-C et D) pour atteindre 29 et 34 % du total de l'intensité intégrée dans les spectres RMN ^{45}Sc pour les échantillons chauffés à 275 et 325 °C respectivement.

Or, comme vu précédemment, le déplacement chimique isotrope du ^{45}Sc augmente pour des coordinences plus faibles.^{8,9,15,22} C'est à partir de ce constat que les signaux autour de 85 ppm sont attribués à des sites scandium pentacoordinés. De plus, cette attribution est en accord avec les travaux d'Ibarra *et al.*³ qui ont mis en évidence la formation de site ScO_5 dans Sc_3BTB_2 par spectroscopie IR et par adsorption de H_2 à partir de 250 °C. Il est également intéressant de noter que la proportion de 34 % de site ScO_5 observée à 325 °C (Figure II. 5-D) est en accord avec la structure cristalline du matériau qui indique la possibilité de former un site ScO_5 par trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium lors de la perte d'une molécule d'eau coordonnée. Cette observation est également étayée par des travaux publiés dans la littérature réalisée sur les MOF : MIL-100(Cr), MIL-100(Fe) et MIL-100(Al),^{4,23,24} dont la topologie présente également le même trimère de métaux trivalents formé à partir de chrome (III), de fer (III) ou bien d'aluminium (III).

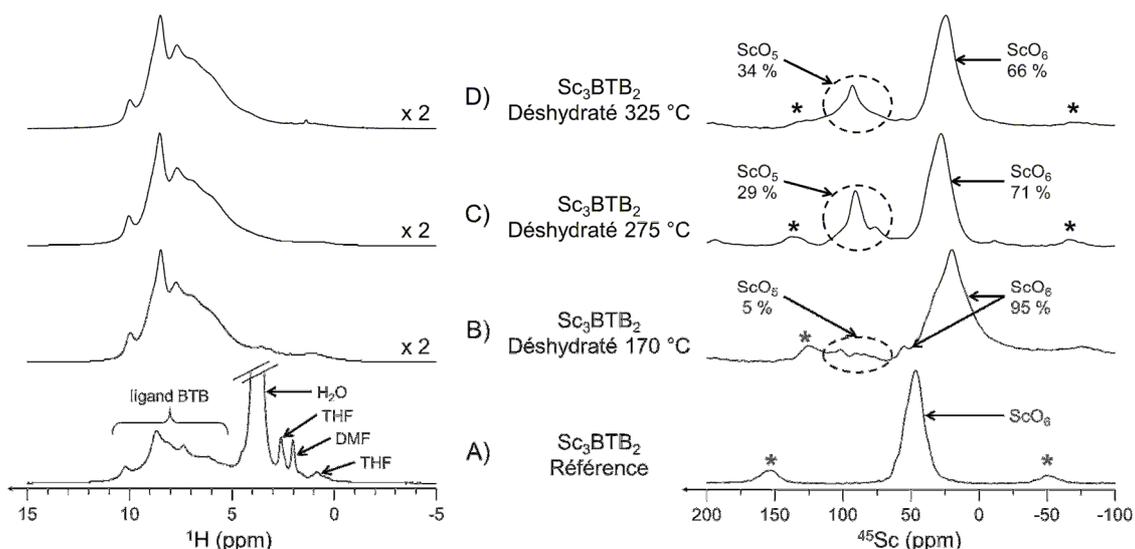


Figure II. 5- Spectres RMN MAS ^1H (spectres de gauche) et ^{45}Sc (spectres de droite) du composé Sc_3BTB_2 : A) de référence et après traitement thermique sous vide pendant 12 h à B) 170, C) 275 et D) 325 °C. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18,8 \text{ T}$, $\nu_R = 20 \text{ kHz}$, $\tau_{RD} = 5$ et $0,5 \text{ s}$, $\text{NS} = 16$ et 1024 pour le ^1H et le ^{45}Sc respectivement. Les * indiquent les bandes de rotations. L'intensité des spectres ^1H B), C) et D) a été multipliée par deux en comparaison avec le A).

3.4.3. RMN 2D

Bien que la présence de nouveau site scandium pentacoordiné ait pu être mise en évidence par l'observation directe du ^{45}Sc en rotation à l'angle magique (Figure II. 5), les spectres obtenus ne présentent pas la résolution suffisante pour distinguer les deux sites cristallographiques du matériau initial. L'enregistrement de spectres haute résolution de type 3QMAS a donc été réalisé (Figure II. 6).

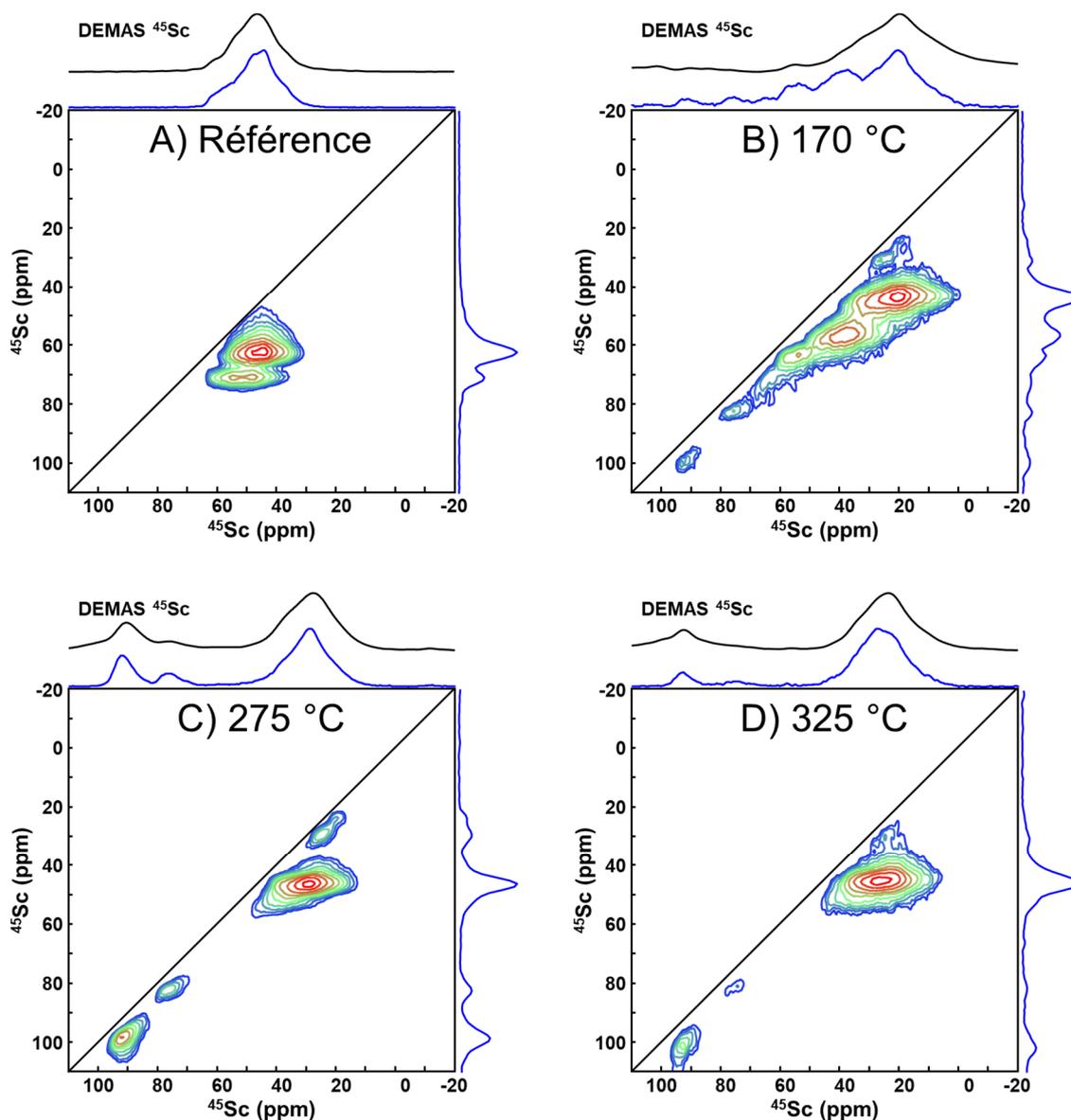


Figure II. 6- Spectres RMN ^{45}Sc 3QMAS avec filtre z du A) Sc_3BTB_2 de référence et des échantillons chauffés à B) 170, C) 275 et D) 325 °C sous vide. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18,8 \text{ T}$, $\nu_R = 20 \text{ kHz}$, $\tau_{\text{RD}} = 0,5\text{s}$, $\text{NS} = 960$, $t_{\text{exp}} = 6 \text{ h } 34 \text{ min}$ et avec un découplage ^1H SPINAL-64²⁵ pendant l'acquisition. Les projections des dimensions F_1 et F_2 sont représentées en bleu. Les spectres ^{45}Sc DEMAS de chaque échantillon sont également représentés en noir.

Le spectre 3QMAS du Sc_3BTB_2 de référence (Figure II. 6-A) permet de distinguer très facilement les deux sites cristallographiques présents dans la structure du matériau. La simulation des tranches du spectre ^{45}Sc 3QMAS (Figure II. 7), réalisée à l'aide du logiciel DMFit²⁶ conduit à la déconvolution et aux paramètres quadripolaires suivants :

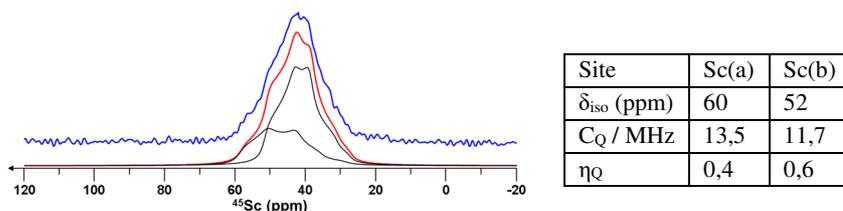


Figure II. 7- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS de la référence Sc_3BTB_2 (Figure II. 6-A). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

Les déplacements chimiques isotropes observés (60 et 52 ppm) sont en accord avec des sites hexacoordinés ScO_6 . Les valeurs relativement importantes des C_Q (13,5 et 11,7 MHz) obtenues dans le cas du matériau de référence suggèrent des environnements octaédriques non-symétriques pour les sites scandium. À plus haute température (170 °C, Figure II. 6-B), une distribution des paramètres quadripolaires et des déplacements chimiques isotropes est observée. Au moins six sites scandium peuvent être déconvolués à partir de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS (Figure II. 8) sur une gamme de déplacements chimiques allant de 33 à 92 ppm. Deux autres sites sont également détectés dans le spectre 3QMAS, cependant le rapport signal sur bruit (S/B) est trop faible pour déterminer leurs paramètres RMN de façon fiable.

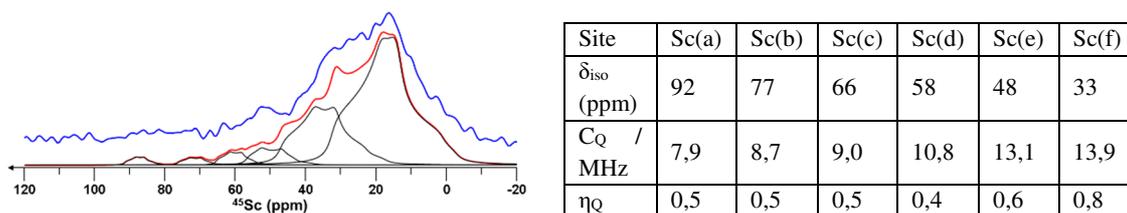


Figure II. 8- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS du Sc_3BTB_2 traité à 170 °C sous vide (Figure II. 6-B). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

Sc(a) et Sc(b) ont déjà été attribués à des sites ScO_5 grâce à la RMN 1D (voir paragraphe 0). Ils possèdent des déplacements chimiques plus déblindés que les sites ScO_6 , mais il est intéressant de noter qu'ils ont également des constantes de couplages quadripolaires plus faibles ($C_Q \approx 8,0$ et $12,0$ MHz pour ScO_5 et ScO_6 , respectivement). En revanche, le site à 66 ppm ne peut pas être attribué de façon univoque à un scandium penta- ou hexacoordiné car ses paramètres RMN (δ_{iso} et C_Q) sont intermédiaires par rapport aux gammes envisagées pour les sites ScO_5 ou ScO_6 . Les échantillons chauffés à 275 et à 325 °C (Figure II. 6-C et D), présentent des spectres RMN dont l'intensité des deux signaux à 92 et 77 ppm augmente alors que les paramètres quadripolaires C_Q et η_Q restent similaires. Cette observation est en accord avec un accroissement du nombre de sites ScO_5 quand la température de traitement augmente. La distribution de sites, observée après traitement à 170 °C, diminue à 275 °C (Figure II. 9, haut) et finalement seuls quatre sites sont observables à 325 °C (Figure II. 9, bas).

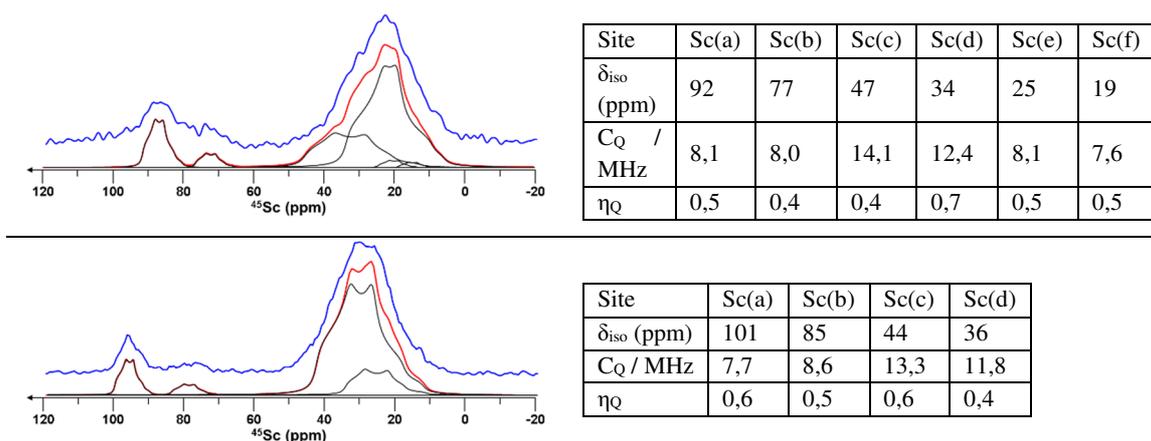


Figure II. 9- Déconvolution de la dimension anisotrope des spectres 3QMAS du Sc_3BTB_2 traités à 275 °C (haut) et 325 °C (bas) sous vide (Figure II. 6-C et D). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

En résumé, le Sc_3BTB_2 a permis de prouver expérimentalement que des sites scandium hexacoordinés et pentacoordinés peuvent être différenciés en RMN du ^{45}Sc à partir de leur paramètres RMN (C_Q et δ_{iso}). Dans ce matériau, les sites hexacoordinés (ScO_6) présentent des C_Q compris entre 9 et 14 MHz et des déplacements chimiques isotropes variant entre 20 à 60 ppm, les sites pentacoordinés (ScO_5) (formés par activation thermique du matériau sous vide) présentent des C_Q plus faibles de l'ordre de 8 MHz et une gamme de déplacements chimiques isotropes plus élevés entre 70 et 100 ppm.

3.5. Influence de la réhydratation

3.5.1. Préparation des échantillons

Afin de tester la réversibilité de la transformation entre le site pentacoordiné et le site hexacoordiné, les composés anhydres ont été réhydratés. La réhydratation des échantillons est effectuée à température ambiante dans un dessiccateur en verre de 2 L contenant 300 mL d'une solution saturée de NaCl (humidité relative stabilisée à 75 % entre 0 et 30 °C).²⁷ L'échantillon, déjà placé dans un rotor de 3,2 mm ouvert, est déposé dans le dessiccateur fermé pendant environ 24 h. Le rotor est ensuite refermé avec son bouchon Vespel et les spectres RMN sont enregistrés directement. Après l'enregistrement des spectres RMN, les rotors sont vidés et les échantillons sont rapidement préparés pour l'analyse par DRX sur poudre.

3.5.2. DRX du Sc_3BTB_2 après réhydratation

L'état de la structure cristalline du Sc_3BTB_2 , de référence ou bien traitée initialement à 170, 275 et 325 °C sous vide puis réhydratée, a été vérifiée par DRX sur poudre après la réhydratation forcée de l'échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II. 10.

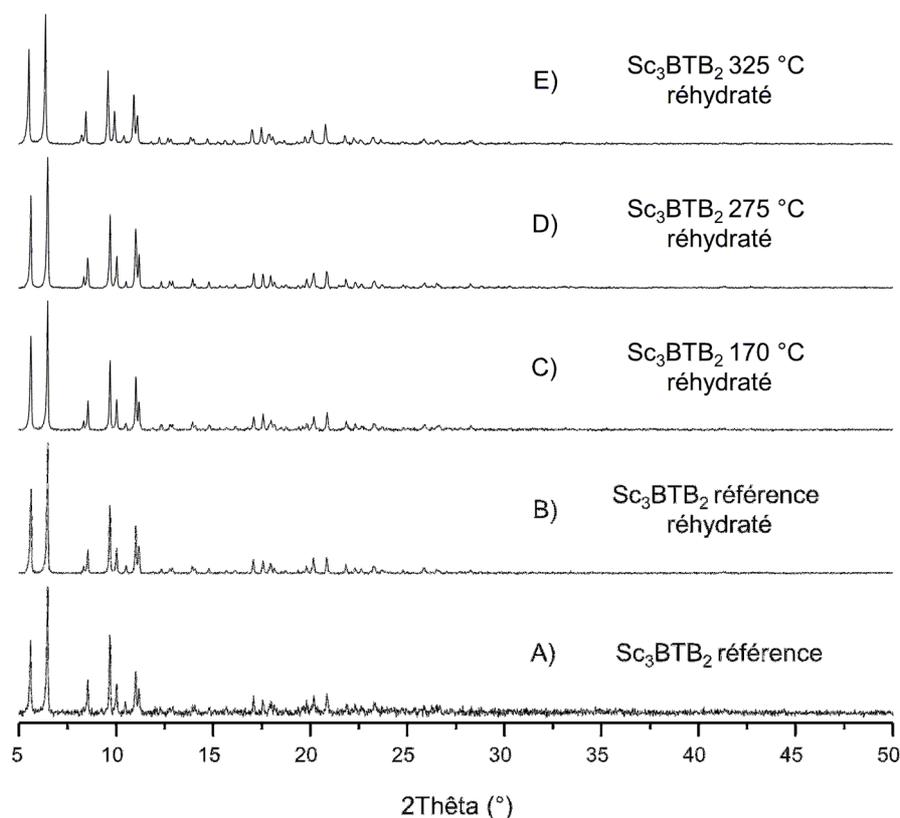


Figure II. 10- DRX sur poudre du composé Sc_3BTB_2 : A) avant réhydratation et B-E) après réhydratation. A) et B) : échantillon de référence et C-E) échantillons réhydratés après traitement à 170, 275 et 325 °C respectivement (pas de 0,02 °, 19 min, λ_{Cu}).

La DRX sur poudre réalisée sur les matériaux réhydratés après leur traitement thermique sous vide (Figure II. 10-B à E) présente des diffractogrammes similaires à celui de la référence Sc_3BTB_2 (Figure II. 10-A). Ce résultat indique que la structure des composés est conservée malgré le traitement thermique sous vide et la réhydratation du matériau. Cependant la DRX ne permet pas de vérifier le retour des sites ScO_5 vers leur coordinence VI d'origine.

3.5.3. RMN 1D

Afin de vérifier ce retour vers une coordinence 6 des sites pentacoordinés formés par activation thermique du matériau, les spectres RMN ^{45}Sc ont été réalisés sur les différents échantillons de Sc_3BTB_2 décrits dans le Tableau II. 2, après leur réhydratation forcée pendant 24 h. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II. 11 et ont été enregistrés à haut champ magnétique ($B_0 = 18,8 \text{ T}$) et en rotation à l'angle magique ($\nu_R = 20 \text{ kHz}$) sur le matériau de référence ainsi que sur les trois échantillons traités initialement à 170, 275 et 325 °C, après 24 h de réhydratation.

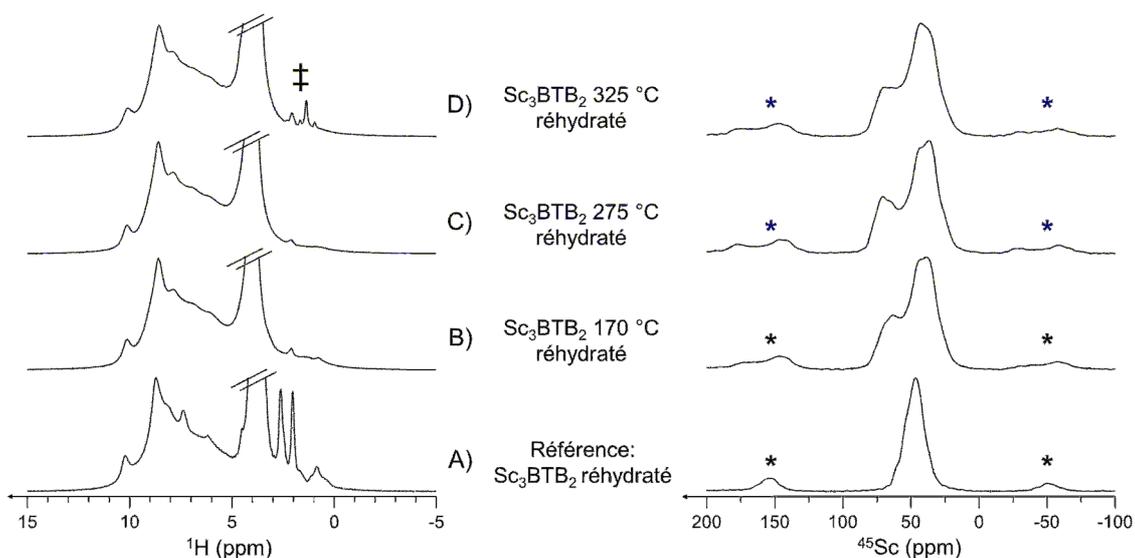


Figure II. 11- Spectres RMN MAS ^1H (spectres de gauche) et ^{45}Sc (spectres de droite) des composé Sc_3BTB_2 traités initialement dans les conditions décrites dans le Tableau II. 2 puis réhydratés pendant 24 h. A) Sc_3BTB_2 de référence après réhydratation forcée et initialement chauffés sous vide pendant 12 h à B) 170, C) 275 et D) 325 °C puis réhydratés pendant 24 h. Les spectres ont été enregistrés avec les paramètres décrits dans la Figure II. 5. Les * indiquent les bandes de rotations. Les intensités des spectres ^1H ont été tronquée dû à l'intense signal de l'eau. Le ‡ indique les signaux provenant de la cale plastique utilisée pour stabiliser le rotor de l'échantillon initialement traité à 325 °C puis réhydraté.

Les spectres RMN ^1H des échantillons de Sc_3BTB_2 réhydratés présentent des signatures très proches. La zone du spectre situé entre 5 et 12 ppm correspond aux nombreux protons aromatiques du ligand de Sc_3BTB_2 et indique une conservation de la structure du MOF. Une résonance très intense à 3,8 ppm est observée dans les quatre échantillons et attribuée à l'eau adsorbée dans la porosité du matériau et confirme la bonne réhydratation du MOF. Par souci de clarté, cette dernière a été tronquée dans l'ensemble des spectres RMN ^1H de la Figure II. 11. Enfin entre 0 et 3 ppm de légères différences entre les échantillons sont constatées. Dans le cas de la référence Sc_3BTB_2 réhydratés (Figure II. 11-A), les signaux observés entre 0 et 3 ppm proviennent des solvants (DMF et THF) employés pour la synthèse du MOF et ont déjà été attribués dans le paragraphe 0. Pour les échantillons initialement traités à 170 et 275 °C puis réhydratés (Figure II. 11-B et C), de faibles signaux sont présents à 0,7 et 2,1 ppm. Ces signaux proviennent de traces de solvant (isopropanol, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-OH}$) utilisés pour nettoyer le bouchon du rotor et sont, respectivement, attribués aux sites CH_3 et OH de celui-ci. Le spectre du matériau initialement traité à 325 °C puis réhydraté présente également de faibles signaux entre 1 et 3 ppm. Ce groupement de signaux provient d'une cale plastique employée lors du remplissage du rotor afin de stabiliser ce dernier. L'ensemble des spectres ^1H indiquent donc une conservation de la structure et une bonne réhydratation du matériau.

Le spectre RMN ^{45}Sc du matériau de référence réhydraté (Figure II. 11-A) présente une résonance à 50 ppm environ attribuée à un scandium en environnement octaédrique (ScO_6).

Cette attribution est en accord avec la littérature.^{10,16} Tout comme pour la référence initiale (Figure II. 5-A), la résolution n'est pas suffisante pour distinguer nettement les deux sites cristallographiques présents dans la structure bien que la forme de raie suggère la superposition de plusieurs sites scandium comme discuté dans le paragraphe 3.5.3.

Les échantillons traités initialement à 170, 275 et 325 °C sous vide puis réhydratés présentent des signatures très similaires. Au moins deux sites peuvent être observés à 40 et 60 ppm. Ces valeurs de déplacements chimiques isotropes correspondent à des sites ScO_6 et confirment un retour des sites ScO_5 formés par le chauffage sous vide à des sites hexacoordinés lors de la réhydratation du matériau. De plus, la différence de déplacement chimique isotrope des deux sites ScO_6 (40 et 60 ppm) par rapport au site ScO_6 du Sc_3BTB_2 de référence réhydraté (50 ppm), tend à indiquer que le contenu des pores du Sc_3BTB_2 permet d'induire une orientation différente des cycles du ligand BTB. Ce mouvement pourra donc engendrer une distribution de déplacement chimique. Comme évoqué précédemment, l'étude de ce phénomène par deutération partielle du ligand devrait permettre de répondre à cette question.

3.5.4. RMN 2D

Afin de vérifier que l'ensemble des sites ScO_5 est converti en site ScO_6 , des spectres hautes résolutions de type 3QMAS ont également été enregistrés. Ces spectres devraient confirmer les premières observations réalisées sur les spectres RMN ^{45}Sc 1D. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure II. 12.

Le Sc_3BTB_2 de référence présente la même signature RMN ^{45}Sc avant (Figure II. 6-A) et après sa réhydratation forcée (Figure II. 12-A). La déconvolution du spectre 3QMAS a été réalisée (Figure II. 13-A) et indique la présence de deux sites à 62 et 55 ppm présentant les paramètres quadripolaires suivants : $C_Q = 12,2$ et $11,1$ MHz et $\eta_Q = 0,4$ et $0,7$, respectivement. Ces deux sites présentent des paramètres RMN presque identiques à ceux observés sur la référence avant son hydratation forcée.

Les spectres haute résolution 3QMAS enregistrés sur les échantillons traités initialement à 170, 275 et 325 °C puis réhydratés, présentent des signatures RMN ^{45}Sc très proches (Figure II. 12-B à D). Au moins trois sites cristallographiques sont facilement identifiés et les résultats des déconvolutions de ces trois échantillons sont présentés dans la Figure II. 13-B à D.

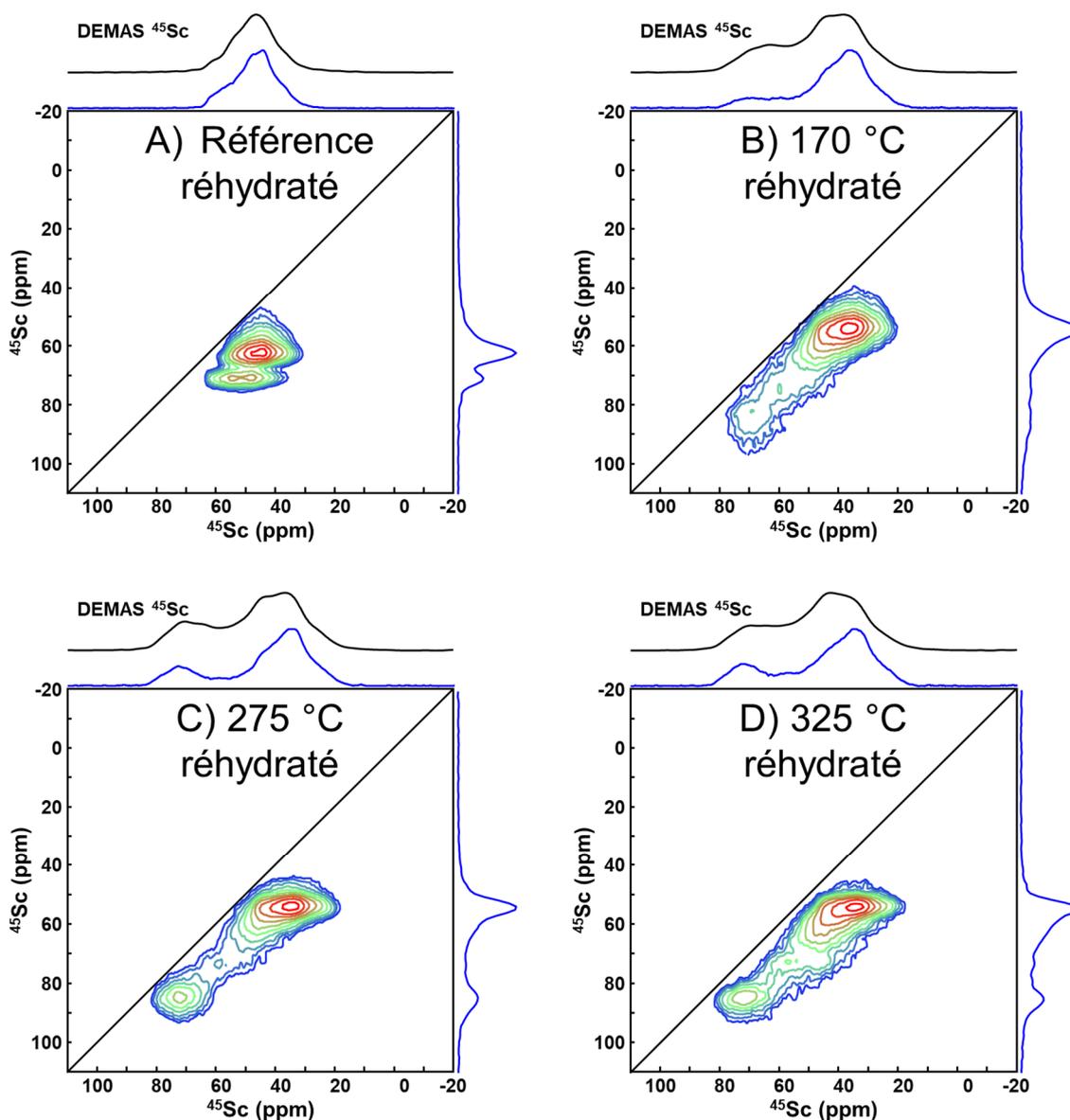


Figure II. 12- Spectres RMN ^{45}Sc 3QMAS avec filtre Z du A) Sc_3BTB_2 de référence et des échantillons chauffés à B) 170, C) 275 et D) 325 °C sous vide. Les spectres ont été enregistrés avec les paramètres décrits dans la Figure II. 6. Les projections des dimensions F_1 et F_2 sont représentées en bleu. Les spectres ^{45}Sc DEMAS de chaque échantillon sont représentés en noir.

Les trois sites présents dans chacun de ces échantillons sont indexés Sc(a), Sc(b) et Sc(c). Ces derniers présentent des paramètres RMN très similaires. En effet les gammes de déplacement chimiques varient entre 77 et 81 ppm pour le Sc(a), 58 et 62 ppm pour le site Sc(b) et le site Sc(c) reste à 48 ppm. De façon similaire les valeurs des constantes de couplage quadripolaire C_Q évoluent peu. Le site Sc(a) varie entre 12 et 13,7 MHz, le site Sc(b) varie entre 12,6 et 14,6 et enfin le site Sc(c) évolue entre 12,3 et 13,1 MHz. Les valeurs de δ_{iso} et C_Q des sites Sc(a), Sc(b) et Sc(c) coïncident avec celles observées dans le Sc_3BTB_2 de référence et peuvent donc être attribuées à des sites scandium hexacoordiné ScO_6 .

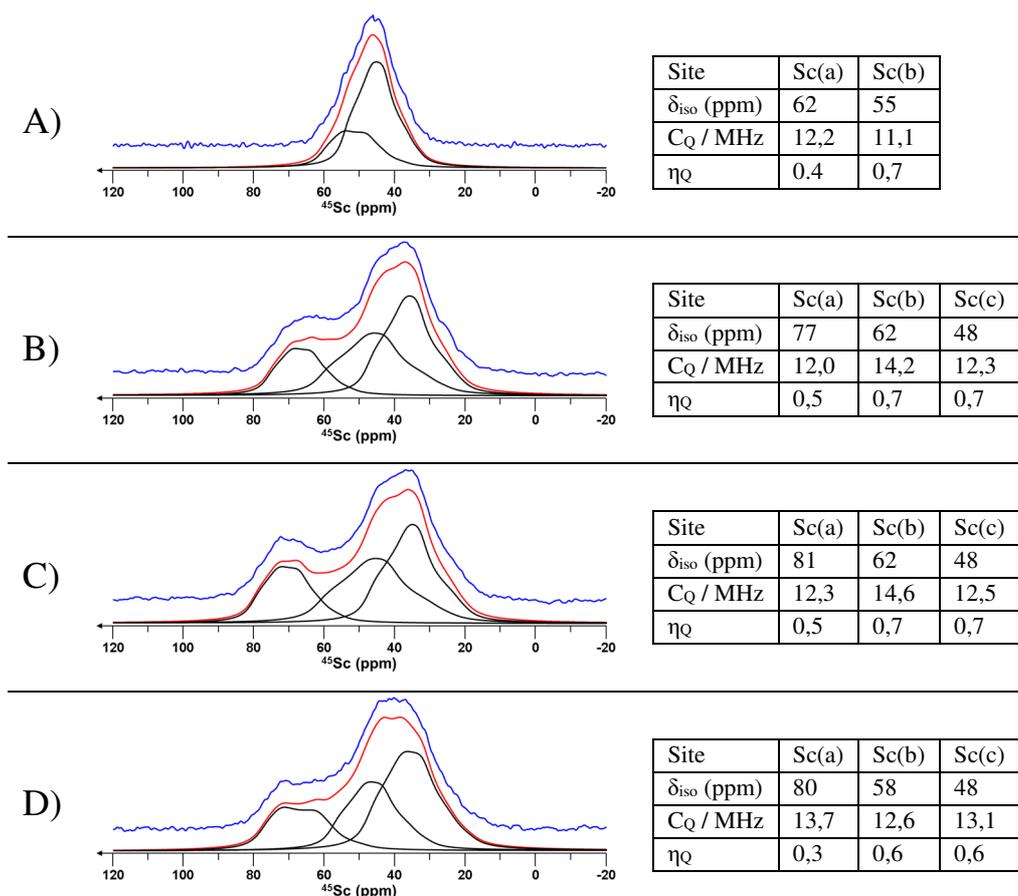


Figure II. 13- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS du A) Sc_3BTB_2 de référence et traité initialement à B) 170 °C, C) 275 °C et D) 325 °C sous vide puis réhydraté pendant 24 h (Figure II. 12-B à D). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

De plus, l'absence de signaux RMN dans les spectres 3QMAS ^{45}Sc à des valeurs de déplacement chimique isotropes supérieures (70 à 100 ppm) et possédant des constantes de couplage quadripolaire plus faible (8 MHz), confirme la disparition des sites ScO_5 formés lors de l'activation thermique du MOF.

Ces résultats permettent la mise en évidence de la réversibilité de la formation des sites scandium pentacoordiné ScO_5 lors de l'activation thermique du Sc_3BTB_2 .

Afin de confirmer l'attribution des sites ScO_5 et ScO_6 dans le Sc_3BTB_2 , les calculs *ab initio* ont été envisagés. Néanmoins, le nombre très important d'atomes dans la maille ne permet pas la convergence des calculs en des temps raisonnables. Ainsi, un autre matériau disposant d'une maille élémentaire plus petite a été étudié, le MIL-88(Sc).

4. MIL-88(Sc)

4.1. Description structurale

Le composé MIL-88(Sc)²⁸ est formé à partir des trimères de scandium décrits précédemment et de l'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique (également noté 2,5-dihydroxy-1,4-benzènedicarboxylique, abrégé (OH)₂-H₂BDC) (Figure II. 14-A). La structure du MIL-88(Sc) cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3/mmc$, dont les paramètres de maille sont : $a = 14,5490(18) \text{ \AA}$ et $c = 17,767(4) \text{ \AA}$, avec une topologie sous la forme de canaux hexagonaux d'environ 8 Å de diamètre selon l'axe c (Figure II. 14-B et C). Enfin sa maille élémentaire ne présente qu'un seul site cristallographique pour le scandium et contient un nombre d'atomes beaucoup plus faible par rapport aux autres matériaux MOF au scandium (148 atomes dans le MIL-88(Sc) contre 682 dans le Sc₃BTB₂ et 14150 dans le MIL-100(Sc)).

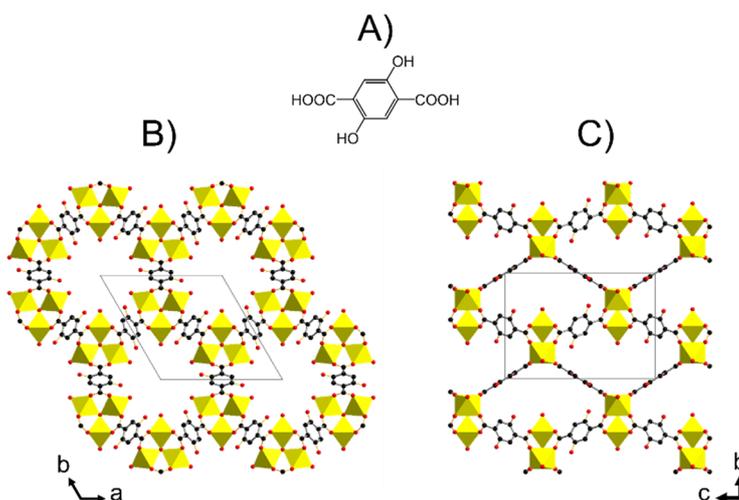


Figure II. 14- A) Ligand (OH)₂-H₂BDC ; représentation des canaux du MIL-88(Sc) B) selon l'axe c et C) selon l'axe a . Couleurs des atomes : jaune scandium, noir carbone et rouge oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

4.2. Synthèse

La synthèse du matériau Sc₃BTB₂ est basée sur le protocole proposé par Dietzel *et al.*²⁸ Sa description est détaillée en annexe.

4.3. Etude préliminaire par DRX-HT et ATG

La DRX réalisée sur le matériau synthétisé présente un bon accord avec le diffractogramme sur poudre publié par Dietzel *et al.*²⁸ (Figure II. 15) bien que les intensités des pics situés à $2\theta = 7^\circ$; 10° et $17,2^\circ$, indexés à l'aide d'astérisques dans la Figure II. 15, n'égalent pas celles du diffractogramme calculées à partir de la structure cristallographique.²⁸ Ces problèmes d'intensités ont déjà été observées²⁸ et peuvent provenir de différences entre le modèle théorique et la structure réelle notamment dues aux espèces contenues dans les pores.

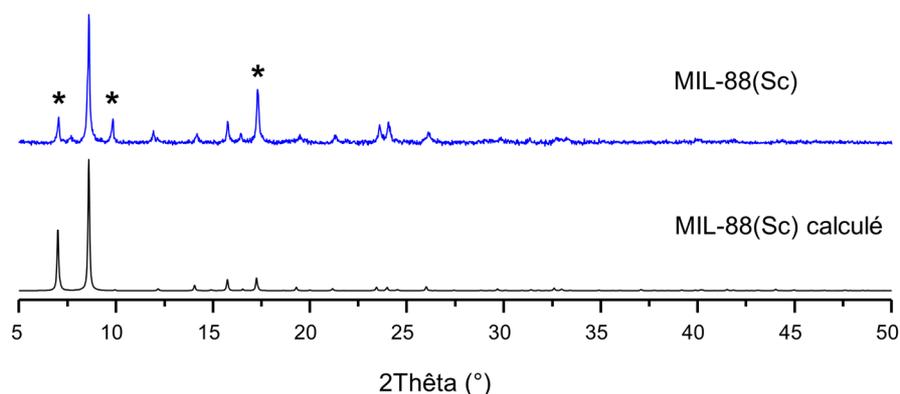


Figure II. 15- Comparaison des DRX sur poudre du composé MIL-88(Sc) : en noir calculé à partir de la structure publiée²⁸ et en bleu enregistré expérimentalement (pas de $0,02^\circ$, 19 min, λ_{Cu}). Les astérisques noirs indiquent les principales réflexions dont l'intensité expérimentale diffère de celle calculée à partir de la structure publiée.²⁸

Le comportement thermique a également été étudié par ATG et DRX-HT (Figure II. 16). En ATG, une faible perte de masse (5%) est observée dès le début de l'analyse et se termine à 50°C , correspondant à l'élimination d'espèces très volatiles. Une seconde perte de masse de 5% est observée entre 50 et 130°C et peut être attribuée à un départ d'eau coordonnée. Entre 130 et 280°C l'échantillon évolue fortement, impliquant une perte de masse importante (60%). Cette dernière est attribuée à la décomposition de la partie organique du MOF. Ainsi, une transition presque continue entre la désolvatation et la décomposition de la structure est constatée, en accord avec les résultats de la littérature.²⁸ Ces observations sont également en accord avec la thermodiffraction. En effet, jusqu'à 200°C , les diffractogrammes sont tous similaires, ce qui suggère que la structure du composé est stable (Figure II. 16, diffractogrammes bleus). À partir de 220°C , une diminution nette de l'intensité des pics de diffractions de la phase MIL-88(Sc) peut être remarquée. Cette diminution s'accompagne d'un élargissement des pics (Figure II. 16, diffractogrammes rouges). Après 280°C , la signature du composé MIL-88(Sc) disparaît et seul le diffractogramme de Sc_2O_3 est observé (Figure II. 16, diffractogrammes noirs). Or, l'ATG suggère que le MIL-88(Sc) ne termine sa décomposition thermique qu'après 350°C . L'écart important entre la température de perte de cristallinité du MIL-88(Sc) (350°C en ATG et 280°C en DRX-HT) peut s'expliquer par la durée nécessaire à l'enregistrement des DRX qui impose des paliers de températures supplémentaires.

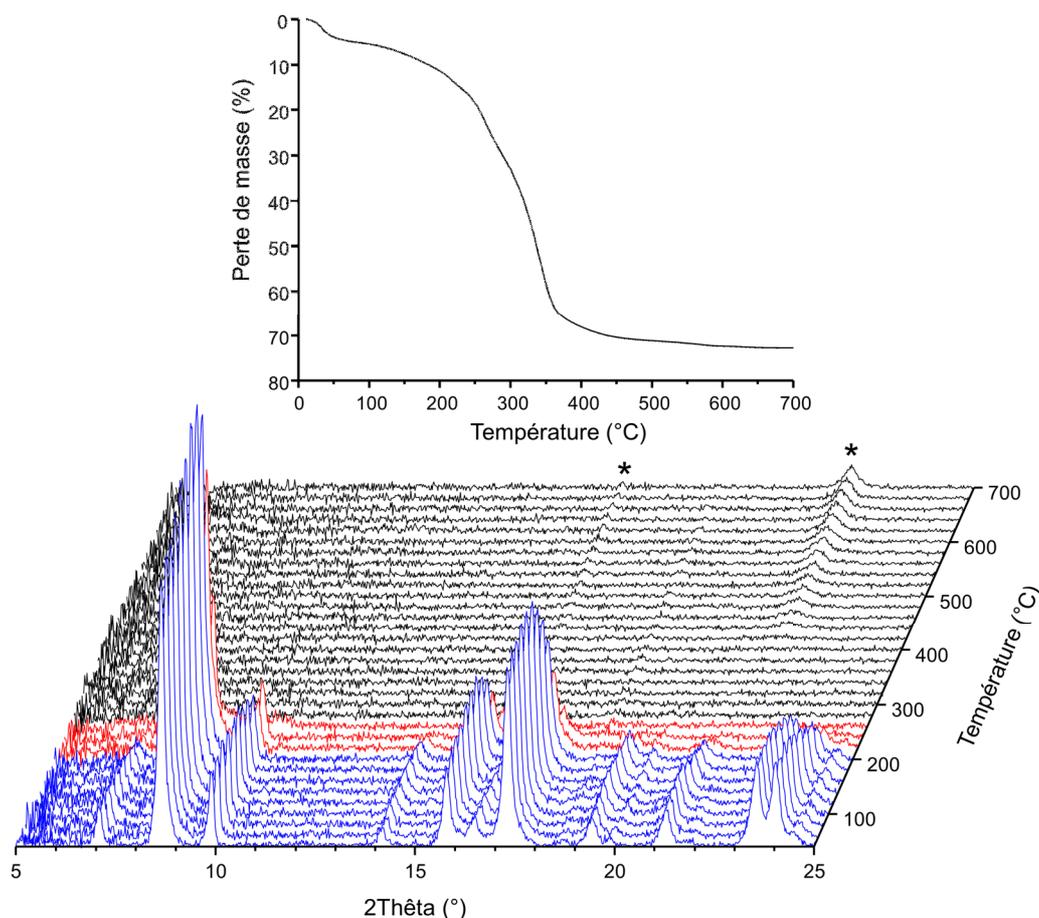


Figure II. 16- ATG (haut ; 1 °C/min) et DRX-HT sur poudre (2,4 °C/min, λ_{Cu}) sous air de MIL-88(Sc). Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 20 °C après 2 min de stabilisation (pas de 0,02°, 17 min par palier, λ_{Cu}). Les * correspondent aux réflexions de Sc_2O_3 .

4.4. Etude par RMN

4.4.1. Préparation des échantillons

La caractérisation du site ScO_5 par RMN dans le MIL-88(Sc) nécessite une préparation particulière. Le rotors RMN de 3,2 mm en zircone est tout d'abord remplis avec le MOF. Le rotor, resté ouvert est placé verticalement dans un pilulier en verre puis chauffé pendant une nuit (15h) dans une étuve thermostatée. Il est ensuite fermé dans l'étuve encore chaude à l'aide d'un bouchon en Vespel. A partir des résultats obtenus en ATG et en thermodiffraction (Figure II. 16), les conditions expérimentales suivantes (Tableau II. 3) ont été choisies :

Tableau II. 3- Conditions de chauffage des échantillons du composé MIL-88(Sc) pour l'analyse RMN.

	N° 1	N° 2	N°3
Température (°C)	130	170	250
Durée (h)	15	15	15

4.4.2. RMN 1D

Afin d'observer l'évolution du MIL-88(Sc) en fonction du traitement thermique, et la possible formation de sites ScO_5 , des spectres RMN ^1H et ^{45}Sc ont été enregistrés à haut champ magnétique ($B_0 = 18,8 \text{ T}$) et en rotation à l'angle magique ($\nu_R = 20 \text{ kHz}$) (Figure II. 17).

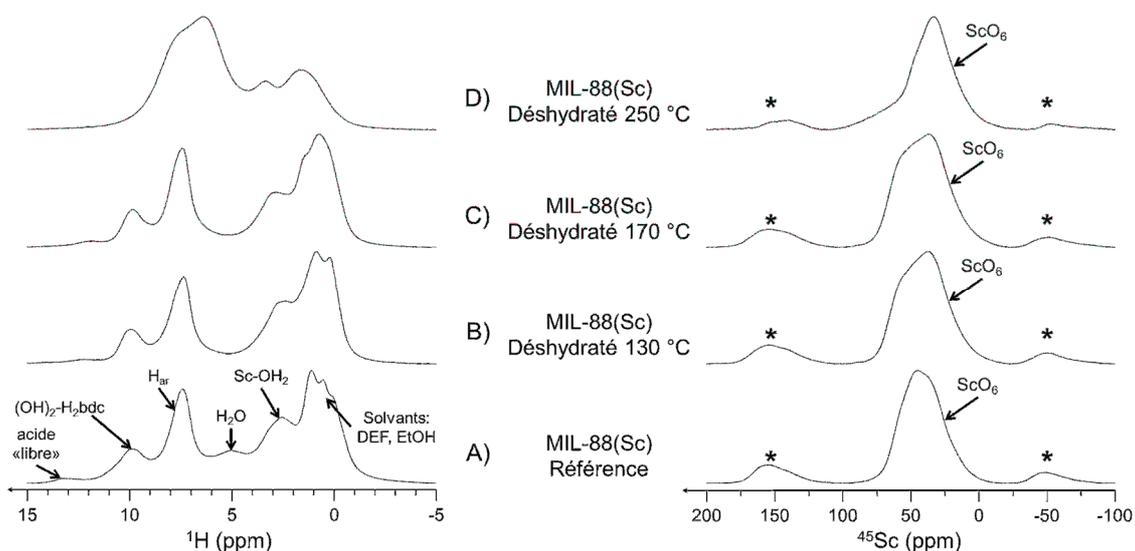


Figure II. 17- Spectres RMN MAS ^1H (spectres de gauche) et ^{45}Sc (spectres de droite) ($B_0 = 18,8 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$) du composé MIL-88(Sc) A) de référence et après traitement thermique du composé dans un rotor à B) 130, C) 170 et D) 250 °C. Les spectres ont été enregistrés avec les paramètres décrits dans la Figure II. 5. Les * indiquent les bandes de rotations).

Le spectre RMN ^1H obtenu sur le MIL-88(Sc) de référence (Figure II. 17-A) présente de nombreuses résonances dans la région 0 à 13 ppm. Les signaux résonants entre 0,3 et 1 ppm sont attribués aux solvants (DEF et EtOH = éthanol). Le signal large à 2,5 ppm correspond aux molécules d'eau terminales du trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium (notés Sc-OH₂). Autour de 5 ppm est observée une résonance attribuée aux molécules d'eau contenue dans les pores. Le signal à 7,2 ppm provient des protons aromatiques (noté H_{ar}) du ligand (OH)₂-BDC de la structure. A 9,8 ppm, le signal correspond aux groupements hydroxyle du ligand. Enfin un signal de très faible intensité résonant à 13,2 ppm est attribué aux fonctions acides carboxyliques (-COOH) de l'acide libre (OH)₂-H₂BDC qui n'aurait pas réagi pendant la synthèse et se retrouve piégé dans la porosité du MOF. Le spectre RMN ^1H de l'échantillon chauffé à 130 °C est similaire à celui du matériau de référence (Figure II. 17-B). Néanmoins, comme on pouvait s'y attendre, la résonance de l'eau située à 5 ppm disparaît sur le spectre chauffé à 130 °C. De plus, le signal des groupements -COOH s'est déplacé de 13,2 à 12,1 ppm, suggérant une différence d'acidité du proton. Le spectre ^1H de l'échantillon chauffé à 170 °C (Figure II. 17-C) ne présente pas de changement notable par rapport à celui de l'échantillon chauffé à 130 °C (Figure II. 17-B) sur le matériau traité à 130 °C. À l'inverse, le spectre du MIL-88(Sc) chauffé à 250 °C montre une nette évolution (Figure II. 17-D). Les signaux attribués aux solvants de synthèse (DEF et EtOH) ont

diminué d'un facteur deux en intensité. Le signal correspondant à la fonction hydroxyle du ligand, ainsi que la résonance attribuée à l'acide libre ne sont plus visibles. Enfin, un signal large et intense apparaît à 6,3 ppm qui correspond à une destruction partielle de la structure cristalline.

Ces résultats tendent à confirmer les observations de Dietzel *et al.*²⁸ et celles réalisées sur l'ATG (Figure II. 16) concernant le comportement du MIL-88(Sc) en fonction de la température : la destruction partielle de la structure à basse température restreint l'accès à la porosité des cristallites. Ce comportement explique la présence des signaux des solvants de synthèse et de l'acide libre même si l'échantillon a été chauffé à 130 ou 170 °C. A 250 °C, les solvants sont partiellement évacués (diminution des signaux à 0,3 et 1 ppm) et l'acide libre présent dans le matériau a été dégradé (absence de signal à 12,1 ppm).

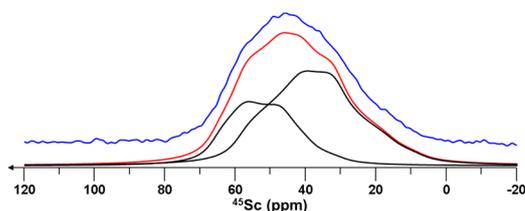
En parallèle, les spectres RMN ^{45}Sc ont également été enregistrés. Le spectre du MIL-88(Sc) de référence est présenté dans la Figure II. 17-A. Ces spectres possèdent un signal large, centré à 67 ppm, qui suggère la présence de plusieurs sites ^{45}Sc . Cependant, en accord avec la structure cristallographique publiée qui recense un seul site scandium,²⁸ la déconvolution du spectre 1D permet de déterminer les paramètres RMN suivants : une constante de couplage quadripolaire de $C_Q = 18$ MHz, un paramètre d'asymétrie quadripolaire $\eta_Q = 0,5$ et un déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{iso}} = 65$ ppm. Ces paramètres sont en accord avec les gammes de déplacement chimique isotropes dans le cas de sites scandium dans un environnement octaédrique ScO_6 . Les échantillons traités à 130 et 170 °C présentent des résonances à environ 70 ppm respectivement (Figure II. 17-B et C). Ces signaux sont plus larges que celui observé dans le matériau de référence et la forme de raie suggère à nouveau la présence de plusieurs sites. Cependant la résolution n'est pas suffisante pour les distinguer. Cette superposition de signaux peut provenir des différents environnements du scandium dans le trimère $\mu_3\text{-O}$. À 250 °C, un site à 62 ppm est observé et une composante large est nettement identifiable (Figure II. 17-D). Cette composante est attribuée à la décomposition de la structure qui entraîne une distribution d'environnement chimique du scandium.

4.4.3. RMN 2D

Afin d'améliorer la résolution des spectres RMN ^{45}Sc enregistrés sur le MIL-88(Sc), des spectres haute résolution de type 3QMAS ont été enregistrés (Figure II. 22).

Le spectre 3QMAS du MIL-88(Sc) de référence (Figure II. 22-A) permet de distinguer au moins deux sites scandium dans la structure du matériau. Cette observation est en désaccord avec la structure obtenue par DRX. En effet les données cristallographiques indiquent un seul site pour le scandium. Cette disparité peut provenir de la présence d'une impureté dans le matériau synthétisé non visible en DRX ou de la décomposition thermique partielle du matériau.²⁸

La simulation des tranches du spectre ^{45}Sc 3QMAS du MIL-88(Sc) de référence (Figure II. 18-A), réalisée à l'aide du logiciel DMFit²⁶, conduit à la déconvolution et aux paramètres quadripolaires suivants:

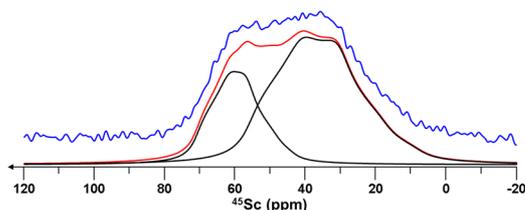


Sites	Sc(a)	Sc(b)
δ_{iso} (ppm)	68	60
C_Q / MHz	14,8	17,1
η_Q	0,4	0,6

Figure II. 18- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS de la référence MIL-88(Sc) (Figure II. 22-A). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

Tous comme dans le Sc_3BTB_2 , les déplacements chimiques isotropes observés (68 et 60 ppm) sont en accord avec des sites hexacoordinés ScO_6 . Les valeurs plus importantes des C_Q (14,8 et 17,1 MHz) obtenues dans le cas du matériau de référence suggèrent des environnements octaédriques non-symétriques pour les sites scandium.

La déconvolution des signaux ^{45}Sc des échantillons chauffés à 130 et 170 °C est présentée dans la Figure II. 19 et la Figure II. 20.



Site	Sc(a)	Sc(b)
δ_{iso} /ppm)	71	57
C_Q / MHz	12,4	16,7
η_Q	0,6	0,5

Figure II. 19- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS du MIL-88(Sc) chauffé à 130 °C (Figure II. 22-A). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

Les deux sites scandium Sc(a) et Sc(b) sont aussi présents dans le matériau traité à 130 °C avec des valeurs de déplacements chimiques isotropes légèrement modifiés (71 et 57 ppm respectivement). De plus les valeurs des constantes de couplage quadripolaire diminuent légèrement (12,4 et 16,7 MHz). Ces résultats sont toujours en accord avec des sites hexacoordinés ScO_6 et la diminution des valeurs des C_Q indique un environnement plus symétrique de ces deux sites.

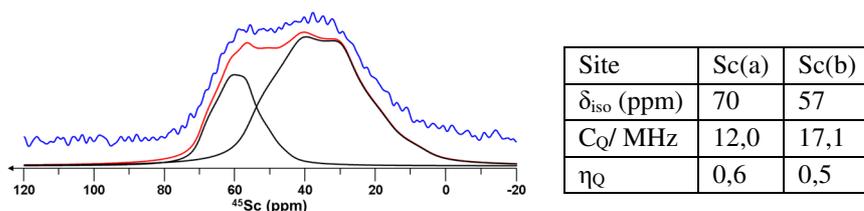


Figure II. 20- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS du MIL-88(Sc) chauffé à 170 °C (Figure II. 22-A). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

A 170 °C, les deux sites scandium Sc(a) et Sc(b) sont toujours présents et montrent les mêmes valeurs des déplacements chimiques isotropes (70 et 57 ppm respectivement). Les valeurs des constantes de couplage quadripolaire (12,0 et 17,1 MHz) sont également très proches de celles observées à 130 °C. Enfin les intensités des deux sites restent inchangées entre les échantillons traités à 130 ou 170 °C. Ces observations confirment la conservation de la structure du MIL-88(Sc), mais celle-ci ne semble pas présenter de sites pentacoordinés ScO_5 .

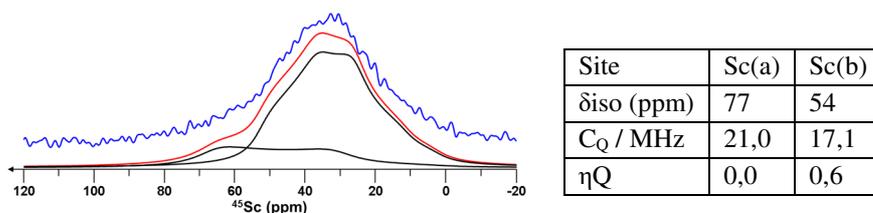


Figure II. 21- Déconvolution de la dimension anisotrope du spectre 3QMAS du MIL-88(Sc) chauffé à 250 °C (Figure II. 22-A). Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation DMFit²⁶ est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir. Le tableau contient les paramètres RMN obtenus à partir de la déconvolution.

Enfin, la déconvolution du spectre 3QMAS du MIL-88(Sc) chauffé à 250 °C présente toujours deux sites Sc(a) et Sc(b). Le site Sc(b) présente des caractéristiques très proches de ses homologues à RT, 130 et 170 °C avec un déplacement chimique isotrope à 54 ppm et une valeur de constante de couplage quadripolaire de 17,1 MHz. A l'inverse, le site Sc(a) présente une forme de raie très large, avec un déplacement chimique isotrope plus élevé à 77 ppm et une forte augmentation de son $C_Q = 21,0$ MHz. Ces observations tendent à indiquer une forte augmentation de l'asymétrie du site Sc(a) qui peut être provoquée par une décomposition partielle de la structure comme l'indique la DRX-HT. En effet une décomposition partielle de la structure se traduirait par une distribution d'environnements chimiques et donc une forme de raie très large comme observé ici.

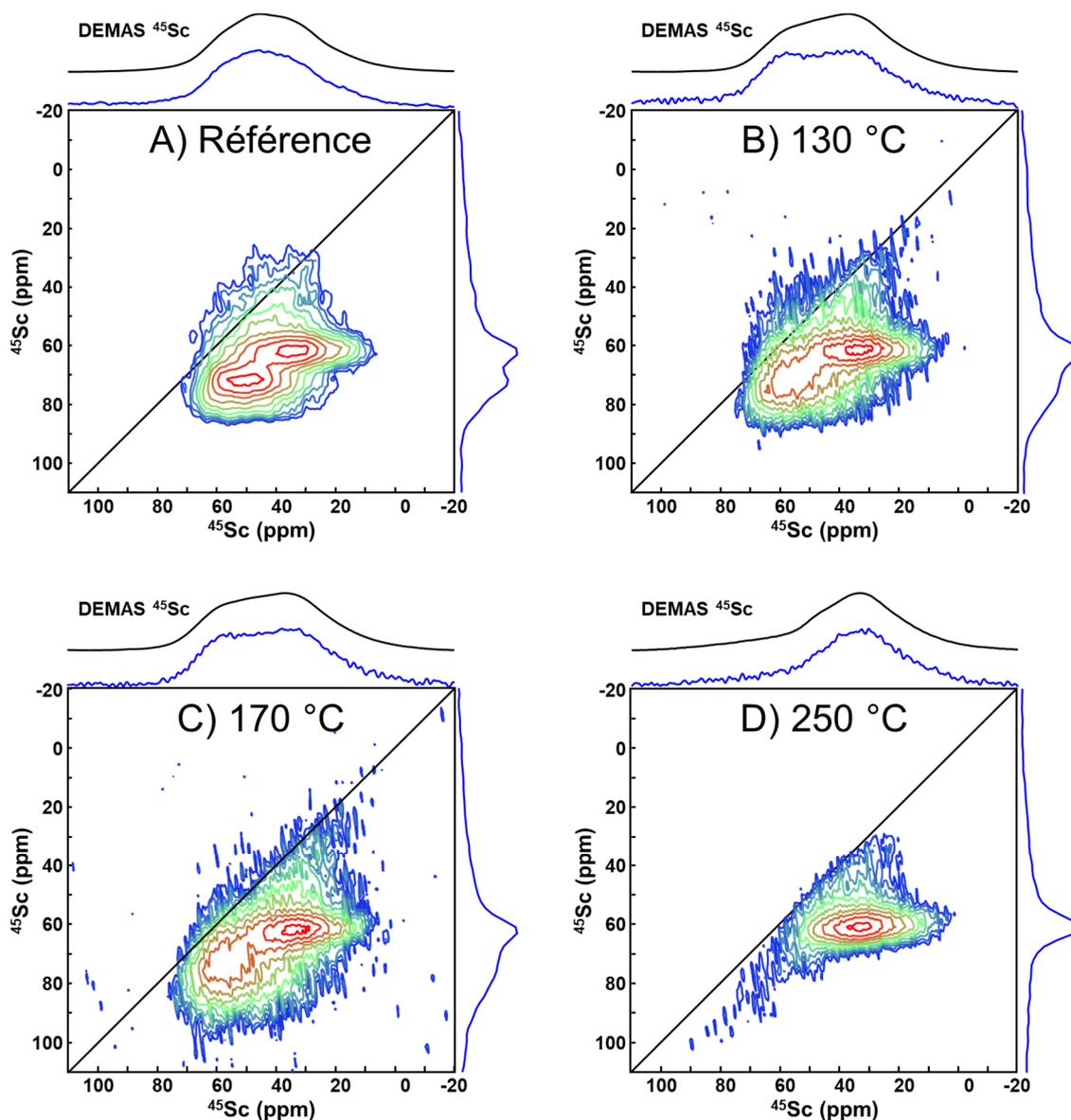


Figure II. 22- Spectres RMN ^{45}Sc 3QMAS avec filtre z du A) MIL-88(Sc) de référence et des échantillons chauffés à B) 130, C) 170 et D) 250 °C. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18.8$ T, $\nu_R = 20$ kHz, $\tau_{RD} = 1$ s, NS = 600, $t_{\text{exp}} = 8$ h 10 min et avec un découplage ^1H SPINAL-64²⁵ pendant l'acquisition. Les projections des dimensions F_1 et F_2 sont représentées en bleu. Les spectres ^{45}Sc DEMAS de chaque échantillon sont également représentés en noir.

Ainsi, la présence de sites scandium pentacoordinés sur le MIL-88(Sc) à haute température n'a pas pu être mise en évidence expérimentalement. Cependant, ce composé possède un nombre d'atomes par maille réduit par rapport aux autres matériaux MOF au scandium et est donc plus adapté pour une étude théorique.

4.5. Calculs *ab initio* de paramètres RMN

Des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais DFT = *Density Functional Theory*) ont été envisagés en collaboration avec Sharon E. Ashbrook et David McKay de l'Université de St Andrews (UK). Cependant, les volumes de mailles très importants du Sc_3BTB_2 ($V = 14445,87(5) \text{ \AA}^3$) et du MIL-100(Sc)

($V = 368401,31(5) \text{ \AA}^3$) empêchent la convergence des calculs sur ces deux structures en un temps raisonnable. C'est pourquoi, les calculs *ab initio* ont été appliqués sur le MIL-88(Sc) qui possède un volume de maille ($V = 3256,95(9) \text{ \AA}^3$) nettement réduit par rapport à Sc_3BTB_2 .

Les calculs *ab initio* ont été réalisés avec le code de calculs CASTEP (*CAmbridge Serial Total Energy Package*, version 8)²⁹ basé sur la méthode GIPAW (*Gauge Including Projected Augmented Wave*).²⁹⁻³² L'approximation des gradients généralisés de Perdew-Burke-Ernzerhof³³ a été employée et les électrons de valence ont été décrits à l'aide de pseudo-potentiels « *ultra-soft* ». ³⁴ L'intégration sur la première zone de Brillouin a été réalisée à l'aide d'une grille Monkroest-Pack³⁵ et l'espacement des « *k* » points était de $0,04 \times 2\pi \text{ \AA}^{-1}$. La valeur de l'énergie de coupure était de 60 Ry. Les effets scalaires relativistes ont été inclus dans l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA = *Zero-Order Relativistic Approximation*)³⁶ et un schéma corrigé de dispersion semi-empirique (SEDC = *Semi-Empirical Dispersion Correction*)³⁷ a été employé. Une optimisation de la géométrie de la structure, modifiée ou non, du MIL-88(Sc) a été réalisée. Cette optimisation emploie des paramètres de maille variable et une tolérance en énergie de 0,0001 eV. Enfin, les déplacements chimiques isotropes du ^{45}Sc ont été référencés en convertissant le blindage magnétique $\sigma_{\text{iso},i}$ en déplacement chimique $\delta_{\text{iso},i}$ tel que :

$$\delta_{\text{iso},i} = \sigma_{\text{ref},i} - \sigma_{\text{iso},i} \quad (\text{Eq II. 1})$$

et

$$\delta_{\text{iso}}(^{45}\text{Sc}) = -48,2 \text{ ppm pour ScPO}_4 \quad (\text{Eq II. 2})$$

Dans un premier temps, les calculs *ab initio* ont été réalisés sur la structure publiée dans la littérature du MIL-88(Sc)²⁸ i.e. sur la structure contenant uniquement des trimères $\mu_3\text{-O}$ de scandium hexacoordinés (Figure II. 23-A). Dans cette structure la maille élémentaire présente six atomes de scandium dans deux trimères $\mu_3\text{-O}$.

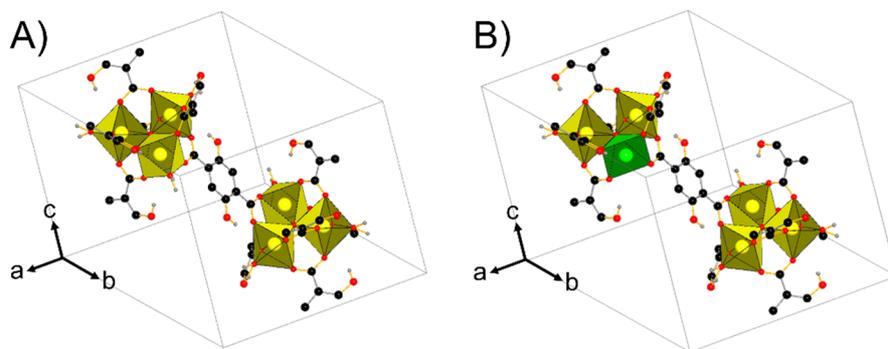


Figure II. 23- Représentation des mailles élémentaires du MIL-88(Sc) utilisées pour les calculs *ab initio* avec A) les six atomes de scandium hexacoordinés (ScO_6 , en jaune) et B) cinq atomes ScO_6 (en jaune) et un atome de scandium pentacoordiné (ScO_5 , en vert). Les oxygènes sont en rouge, les carbones en noir et les hydrogènes en gris.

Les atomes de scandium contenus dans la maille sont repérés par les indices (a) à (f) et les résultats obtenus en termes de déplacement chimique isotropes et paramètres quadripolaires sont regroupés dans le Tableau II. 1.

Tableau II. 1- Paramètres RMN calculés pour la structure non modifiée du MIL-88(Sc). L'optimisation de la structure a été réalisée avec une maille élémentaire variable.

Site	ScO ₆ (a)	ScO ₆ (b)	ScO ₆ (c)	ScO ₆ (d)	ScO ₆ (e)	ScO ₆ (f)
δ_{iso} (ppm)	154	147	147	153	146	146
C_Q / MHz	11,6	11,8	11,8	11,6	11,8	11,8
η_Q	0,48	0,42	0,42	0,48	0,42	0,42

La différence observée au niveau des valeurs de déplacement chimique isotrope calculées entre les sites ScO₆ (a, d) d'une part et les sites (b, c, e, f) d'autre part, est d'environ 6 à 8 ppm. Cette variation est proche de celle observée expérimentalement entre les deux sites ScO₆ du Sc₃BTB₂ (52 et 60 ppm). De plus, les valeurs des constantes de couplages quadripolaires C_Q calculées pour les sites hexacoordinés du MIL-88(Sc) (11,6 à 11,8 MHz) sont comparables aux valeurs expérimentales de Sc₃BTB₂ (11,7 et 13,5 MHz) et s'expliquent par les environnements similaires du scandium dans ces deux matériaux. Ainsi, ces premiers calculs permettent de valider la méthode, car ils sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Afin de soutenir l'attribution de nouveaux sites pentacoordinés en RMN du ^{45}Sc , nous avons déterminé une structure modifiée du MIL-88(Sc) (Figure II. 23-B). Cette structure a été obtenue par la suppression d'une molécule d'eau terminale sur l'un des atomes de scandium hexacoordiné présents dans la maille. Après le retrait de cette molécule d'eau terminale, cet atome de scandium se trouve dans un environnement pentacoordiné (atome représenté en vert dans la Figure II. 23-B). Les résultats obtenus à partir des calculs *ab initio* sur la structure modifiée du MIL-88(Sc) sont présentés dans le Tableau II. 2.

Dans ce type de structure, les calculs *ab initio* prédisent des déplacements chimiques isotropes distincts pour les cinq sites scandium hexacoordinés (ScO₆) présents dans la maille. Les valeurs des déplacements chimiques isotropes des sites (a) et (f) sont respectivement 8 et 9 ppm plus élevés que le site (d) et 18 à 20 ppm plus importants que ceux des sites (b) et (c). Ces différences de déplacements chimiques isotropes calculées entre les différents sites ScO₆ sont comparables aux différences mesurées expérimentalement entre les quatre sites ^{45}Sc les plus blindés (résonant à 47, 34, 25 et 19 ppm) du Sc₃BTB₂ traité à 275 °C (voir Figure II. 9, haut). Les valeurs calculées pour les C_Q des sites ScO₆ dans la structure modifiée du MIL-88(Sc) s'accordent raisonnablement avec les C_Q mesurés expérimentalement sur le matériau Sc₃BTB₂ chauffé à 170, 275 et 325 °C.

Tableau II. 2- Paramètres RMN calculés pour la structure modifiée du MIL-88(Sc). Cette structure possède un scandium en environnement pentacoordiné dans un trimère $\mu_3\text{-O}$ mixte $\text{ScO}_6\text{-ScO}_5$. L'optimisation de la structure a été réalisée avec une maille élémentaire variable.

Site	ScO_6 (a)	ScO_6 (b)	ScO_6 (c)	ScO_6 (d)	ScO_5	ScO_6 (f)
δ_{iso} (ppm)	158	140	139	150	213	159
C_Q / MHz	12,1	11,3	12,7	13,7	32,5	14,3
η_Q	0,41	0,23	0,36	0,49	0,01	0,45

Dans le cas du site pentacoordiné ScO_5 , les calculs prédisent un déplacement chimique isotrope dont la valeur est beaucoup plus élevée que celle du signal le plus blindé (73 ppm). Ces observations concordent avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du Sc_3BTB_2 lors de la comparaison des valeurs maximales et minimales de δ_{iso} . En effet, la différence de δ_{iso} calculée entre les sites (a) et (f) est de 73 ppm, tandis que pour le Sc_3BTB_2 traité à 325 °C cette différence de δ_{iso} entre les sites (a) et (d) est de 65 ppm (voir Figure II. 9, bas). De plus un déplacement chimique isotrope plus élevé des sites ScO_5 vis-à-vis des sites ScO_6 est en accord avec des résultats de la littérature qui ont montré une augmentation du déplacement chimique isotrope lors de la diminution de la coordinence d'un atome de scandium.^{7,13,15} Les valeurs des C_Q calculées dans la structure modifiée du MIL-88(Sc) présentent des valeurs nettement plus élevées que celles obtenues expérimentalement dans le Sc_3BTB_2 chauffé à 170, 275 et 325 °C. Cet écart peut être provoqué par les différences de ligand entre le MIL-88(Sc) et le Sc_3BTB_2 ou bien par l'absence de signaux RMN présentant des forts C_Q dans les spectres 3QMAS du ^{45}Sc .

Expérimentalement, le nombre de sites ^{45}Sc non équivalents détectés dans le Sc_3BTB_2 dépassent le nombre de sites prédits par les calculs. Cette différence provient, d'une part, des différences structurales entre le MIL-88(Sc) et le Sc_3BTB_2 et d'autre part, du manque de périodicité des sites ScO_5 dans le Sc_3BTB_2 contrairement à ceux insérés dans la structure modifiée du MIL-88(Sc) utilisé pour les calculs.

Ainsi, ces calculs mettent en évidence l'augmentation des déplacements chimiques isotropes (déblindage) lors de la diminution de la coordinence du scandium (de ScO_6 à ScO_5). Ces résultats, bien que prédictibles, nous confortent dans l'attribution de sites acides de Lewis dans le cas de Sc_3BTB_2 .

5. Etude du MIL-100(Sc)

Les résultats précédents ont permis de montrer que l'observation de site ScO_5 pentacoordiné, formé à partir de trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium hexacoordiné lors de la déshydratation du MOF, était possible par RMN ^{45}Sc . Le composé MIL-100(Sc) présente un défi plus grand dû au sept sites scandium que contient sa maille cristallographique.

5.1. Description structurale

Le MIL-100(Sc)^{10,38} appartient à la série de MOF isotypes MIL-100, synthétisés à partir de nombreux autres métaux trivalents (chrome,³⁹ fer,²⁴ aluminium,⁴⁰ vanadium,⁴¹ ou indium⁴²) où la présence de site insaturé, formé lors de l'activation thermique du matériaux, a déjà été mise en évidence dans les composés à base de fer,⁴³ de chrome^{4,5} et d'aluminium,^{6,44} mais à notre connaissance, jamais pour le composé à base de scandium.

Le composé MIL-100(Sc) est formé à partir d'un super-tétraèdre obtenu par l'assemblage du trimère de scandium et de l'acide trimésique (acide 1,3,5 benzène-tricarboxylique, noté H₃BTC) (Figure II. 24). Dans ce super-tétraèdre, le trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium se situe au sommet et les faces sont représentées par le ligand trimésate.

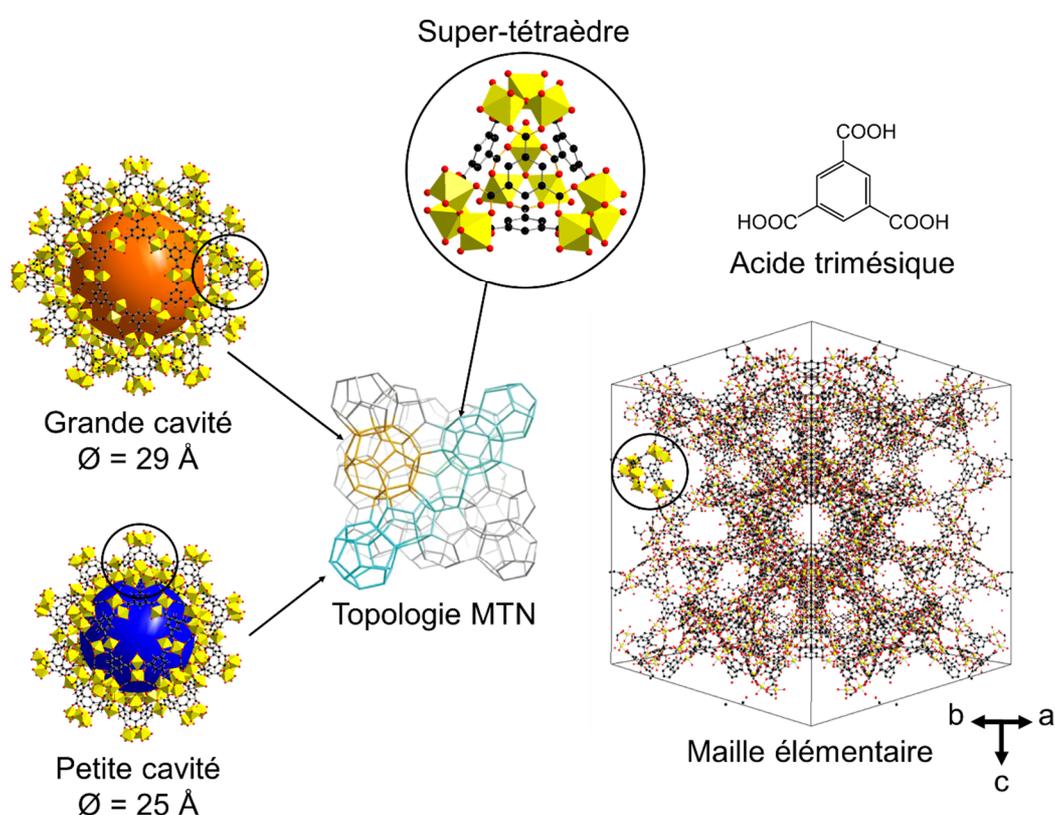


Figure II. 24- Représentation du super-tétraèdre du MIL-100(Sc), de l'acide trimésique et de la maille élémentaire du MIL-100(Sc). La topologie MTN simplifiée du MIL-100(Sc) est présentée avec la structure de la grande cavité ($\text{Ø} = 29 \text{ \AA}$) et de la petite cavité ($\text{Ø} = 25 \text{ \AA}$) qui la compose. Couleurs des atomes : jaune scandium, noir carbone, rouge oxygène.

Le MIL-100(Sc) cristallise dans une maille cubique ($a = 75,436(8) \text{ \AA}$) appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et présente une topologie de type MTN obtenue par l'assemblage des super-tétraèdres.¹⁰ Cette topologie se décrit par un empilement compact de petites et grandes cavités interconnectées par leurs faces. L'association des cavités forme des fenêtres hexagonales de diamètre $8,8 \text{ \AA}$ ou pentagonales de diamètre $5,4 \text{ \AA}$. La grande cavité présente un diamètre interne de 29 \AA et se compose de 28 super-tétraèdres qui s'assemblent

en 12 fenêtres pentagonales et 4 fenêtres hexagonales. La petite cavité possède un diamètre interne de 25 Å, se compose de 20 super-tétraèdres et présente 12 fenêtres pentagonales (Figure II. 24). Enfin la maille élémentaire du MIL-100(Sc) présente sept sites cristallographiques non équivalents pour le scandium.

5.2. Synthèse

La synthèse du MIL-100(Sc) est basée sur le protocole proposé par Mowat *et al.*¹⁰ Sa description est donnée en annexe.

5.3. Etude préliminaire par DRX-HT et ATG

La DRX enregistrée sur le matériau synthétisé est en bon accord avec le diffractogramme sur poudre calculé de la phase isotype MIL-100(Fe)²⁴ (Figure II. 25) et permet de vérifier la pureté de la phase obtenue.

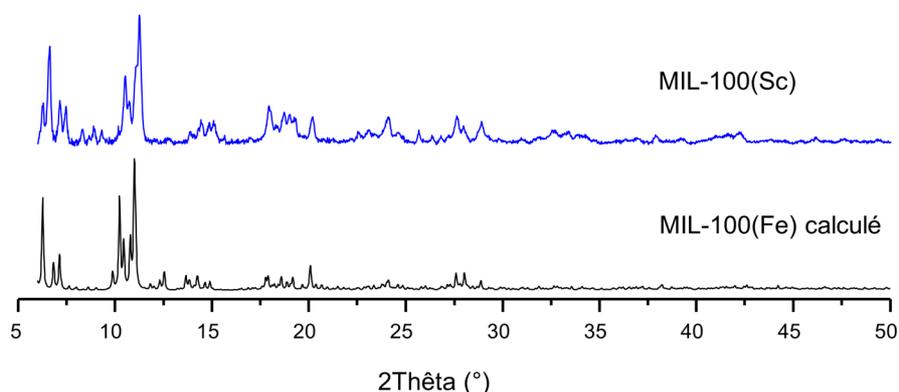


Figure II. 25- Comparaison des DRX sur poudre du composé MIL-100(Sc): en noir calculé à partir de la structure publiée du MIL-100(Fe)²⁴ et en bleu enregistré expérimentalement sur le MIL-100(Sc) synthétisé (pas de 0,02°, 19 min, λ_{Cu}). Les * correspondent aux réflexions de Sc_2O_3 .

L'étude du comportement thermique du MIL-100(Sc) a été réalisée par ATG et thermodiffraction. En ATG, une première perte de masse importante (15 %) est observée dès le début de l'analyse et se termine à 40 °C. Cette perte est associée à l'élimination d'espèces volatiles (solvant) contenues dans le matériau. A 250 °C une faible perte de masse (5 %) est attribuée à la perte d'eau terminale du trimère de scandium. Entre 350 et 460 °C, la perte de masse importante (40 %) correspond à la décomposition du ligand organique de la structure. Ces résultats sont en accord avec la thermodiffraction où l'élimination du solvant est décrite à basse température ($T < 40$ °C) par une augmentation des raies de diffraction entre $5^\circ < 2\theta < 12^\circ$. Le début de l'endommagement du MOF est observé à 220 °C (Figure II. 26, diffractogrammes rouges) avec une diminution de l'intensité et un élargissement des pics de diffractions. Le MIL-100(Sc) a totalement disparu pour $T > 340$ °C (Figure II. 26, diffractogrammes noirs), laissant place aux signatures de l'oxyde de scandium Sc_2O_3 .

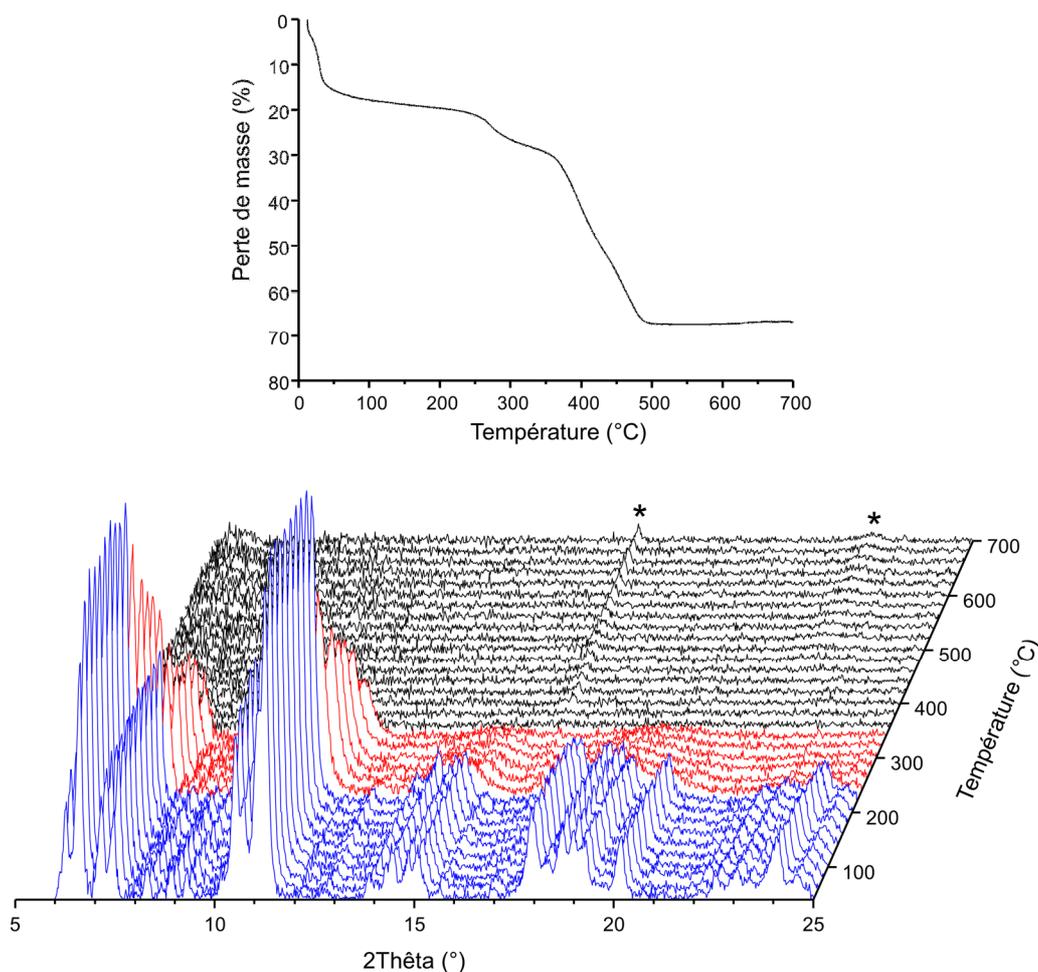


Figure II. 26- ATG (haut ; 1 °C/min) et DRX-HT sur poudre (2,4 °C/min, λ_{Cu}) sous air de MIL-100 (Sc). Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 20 °C après 2 min de stabilisation (pas de 0,02°, 17 min par palier, λ_{Cu}). Les * correspondent aux réflexions de Sc_2O_3 .

5.4. Etude par RMN

5.4.1. Préparation des échantillons

Comme dans le cas du MIL-88(Sc), la déshydratation du MIL-100(Sc) a été réalisée après le remplissage des rotors RMN de 3,2 mm en zircone. Dans ces conditions, le rotor ouvert est placé verticalement dans un pilulier en verre. Ce dernier est alors chauffé pendant une nuit (15h) dans une étuve thermostatée à l'aide d'un bain de sable à 100, 150, 220 ou 300 °C. Le rotor est alors fermé dans l'étuve encore chaude à l'aide d'un bouchon en Vespel. À partir des résultats obtenus en ATG et en thermodiffraction (Figure II. 26), les conditions expérimentales suivantes (Tableau II. 3) ont été choisies :

Tableau II. 3-Conditions de chauffage du composé MIL-100(Sc) pour l'analyse RMN.

	N° 1	N° 2	N°3	N°4
Température (°C)	100	150	220	300
Durée (h)	15	15	15	15

5.4.2. RMNID

Les spectres RMN ^1H et ^{45}Sc ont été enregistrés à haut champ magnétique ($B_0 = 18,8 \text{ T}$) et en rotation à l'angle magique ($\nu_R = 20 \text{ kHz}$) sur le matériau initial, ainsi que sur les quatre échantillons traités à 100, 150, 220 et 300 °C (Figure II. 27).

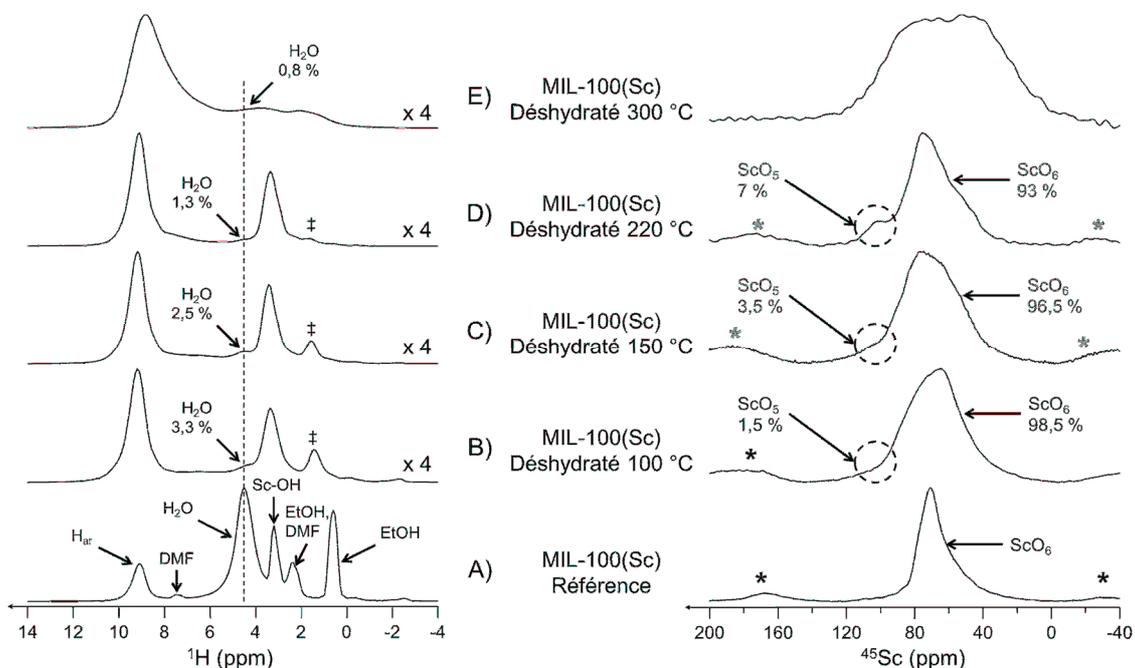


Figure II. 27- Spectres RMN MAS ^1H (spectres de gauche) et ^{45}Sc (spectres de droite) ($B_0 = 18,8 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$) du composé MIL-100 (Sc) A) de référence et après traitement thermique du composé dans un rotor à B) 100, C) 150, D) 220 et E) 300°C. Les spectres ont été enregistrés avec les paramètres décrits dans la Figure II. 5. Les * indiquent les bandes de rotation. L'intensité des spectres ^1H B), C) et D) a été multipliée par quatre en comparaison avec le A), le symbole ‡ sur les spectres RMN ^1H indique le signal d'impuretés formées lors de la dégradation du DMF.

Le spectre RMN ^1H du MIL-100(Sc) de référence révèle plusieurs résonances entre 0 et 10 ppm (Figure II. 27-A). Les signaux résonants à 0,7, 2,4 et 7,5 ppm sont attribués aux solvants (DMF et EtOH) utilisés pour la synthèse du matériau. Le signal à 3,3 ppm provient de groupements hydroxyle présents sur le trimère $\mu_3\text{-O}$ de scandium (noté Sc-OH). Le pic intense à 4,3 ppm est caractéristique de l'eau contenue dans la porosité du matériau ou liée au trimère de scandium. Les protons aromatiques (noté H_{ar}) du ligand résonnent à 9 ppm. Le chauffage à 100°C du MIL-100(Sc) permet la déshydratation partielle de la structure et l'élimination des molécules contenues dans la porosité du matériau comme le montre le spectre ^1H (Figure II. 27-B), par (i) la disparition des signaux à 0,7, 2,4 et 7,5 ppm et (ii) la diminution de l'intensité de la raie attribuée à l'eau (4,3 ppm). Seulement 3,3 % de l'intensité observée sur le spectre de référence est conservée. Outre ces observations, on remarque que la résonance attribuée au groupement hydroxyle du trimère de scandium (3,5 ppm) s'élargit nettement par rapport au spectre de l'échantillon de départ (Figure II. 27-A). Cet élargissement provient d'une augmentation du couplage dipolaire homonucléaire $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$. En effet, dans le MIL-100(Sc) de référence, cette résonance est

relativement fine car les échanges entre les protons des groupements hydroxyle et l'eau physisorbée réduisent l'intensité du couplage dipolaire homonucléaire ^1H - ^1H , ce qui n'est plus le cas quand l'échantillon est déshydraté. Le signal détecté à 1,7 ppm est attribué à des impuretés liées à la dégradation du DMF (diméthylamine notamment). Les spectres RMN ^1H enregistrés sur les échantillons chauffés à 150 et 220 °C (Figure II. 27-C et D) présentent, de manière prévisible, une diminution de l'intensité du signal de l'eau (2,5 et 1,3 % respectivement). A l'inverse, les signaux attribués aux groupements hydroxyle liés au scandium, ainsi que celui assigné aux protons aromatiques, ne semblent pas être affectés par l'augmentation de la température. L'intensité du signal à 1,7 ppm diminue très fortement avec l'augmentation de la température, ce qui suggère une élimination partielle de l'impureté. Dans le cas de l'échantillon chauffé à 300 °C, le spectre RMN ^1H (Figure II. 27-E) montre un important élargissement de l'ensemble des résonances indiquant une destruction de la structure. Ainsi, les résultats RMN ^1H sont en très bon accord avec les conclusions tirées de l'analyse par ATG et DRX-HT.

D'autre part les spectres RMN ^{45}Sc sur ces mêmes échantillons ont été enregistrés. Le spectre du MIL-100(Sc) de référence montre un signal large et asymétrique centré autour de 70 ppm (Figure II. 27-A). Cette résonance est attribuée aux sites de scandium hexacoordinés (ScO_6)^{10,16} du matériau, mais la résolution du spectre est insuffisante pour permettre l'observation des sept sites cristallographiques de la structure. Comme dans le cas de Sc_3BTB_2 , l'asymétrie de la forme de raie est attribuée à la distribution de déplacements chimiques isotropes et des paramètres quadripolaires des différents sites de scandium. Lorsque le matériau est chauffé à 100, 150 ou 220 °C (Figure II. 27-B à D), les spectres RMN donnent un signal ScO_6 plus large, laissant clairement apparaître des discontinuités. Cet élargissement peut être attribué à une augmentation des interactions quadripolaires provoquées par la déshydratation de la structure. A 100 °C, un signal déblindé (à 100 ppm) par rapport aux sites ScO_6 de faible intensité (1,5 % par rapport au signal résonant à 70 ppm) apparaît (Figure II. 27-B). L'intensité de cette résonance augmente avec la température de traitement (3,5 % à 150 °C, Figure II. 27-C) pour atteindre un maximum de 7 % à 250 °C (Figure II. 27-D). Cette résonance est attribuée aux sites ScO_5 car : (i) les résultats expérimentaux obtenus sur le Sc_3BTB_2 ont montré que le déplacement chimique isotrope des sites ScO_5 est supérieur à ceux des sites ScO_6 et (ii) l'apparition d'un site pentacoordiné a également été observée dans les composés MIL-100 isostructuraux obtenus avec l'aluminium, le chrome et le fer. Cependant, la quantité de sites pentacoordinés observés dans le MIL-100(Sc) (7 %) est nettement inférieure à celle rencontrée dans le Sc_3BTB_2 (34 % à 325 °C), dans le MIL-100(Al) (30 % à 300 °C)²³ ou encore dans les MIL-100(Fe) et MIL-100(Cr). Pour le MIL-100(Cr) jusqu'à 70 % de sites pentacoordinés sont observés à 200 °C. Cette quantité a été mesurée par adsorption de CO et est difficilement comparable car cette valeur est liée à la présence de F^- dans la sphère de coordination du chrome qui affecte la mesure.^{4,5} Dans le cas du MIL-100(Fe), 66% sont

observés à 250 °C mais la partielle réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} est également à prendre en compte.^{43,45} Cette faible proportion de sites ScO_5 peut s'expliquer par la plus faible stabilité thermique du MIL-100(Sc) qui a entamé une décomposition partielle à 240 °C d'après la DRX-HT alors qu'une température de 300 °C semble nécessaire dans le Sc_3BTB_2 et le MIL-100(Al) pour atteindre 30 % de sites ScO_5 ou AlO_5 , respectivement. Enfin, le spectre RMN ^{45}Sc de l'échantillon traité à 300 °C (Figure II. 27-E) présente une forme de raie très large entre 0 et 120 ppm qui est cohérente avec l'effondrement de la structure du MOF. Cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus en DRX-HT, ATG ainsi que le spectre ^1H enregistré après traitement à 300 °C.

5.4.3. RMN 2D

MQMAS

Afin de confirmer les interprétations des spectres ^1H et ^{45}Sc , des spectres haute résolution de type 3QMAS ont été enregistrés sur le MIL-100(Sc) de référence, ainsi que sur les échantillons chauffés à 100, 150, 220 et 300 °C (Figure II. 28). Le spectre du matériau de référence (Figure II. 28-A) présente une large distribution de déplacements chimiques isotropes du fait de la présence de sept sites cristallographiques (ScO_6) différenciables par RMN de l'état solide. En effet, les environnements similaires des sept sites cristallographiques de scandium conduisent à des paramètres RMN relativement proches (δ_{iso} et C_Q principalement). Pour cette raison, les spectres 3QMAS du MIL-100(Sc) n'ont pas pu être déconvolués. Les spectres 3QMAS des échantillons chauffés à 100, 150 et 220 °C (Figure II. 28-B à D) présentent également une composante large attribuée aux ScO_6 , mais également une composante à 100 ppm correspondant au nouveau site ScO_5 . La présence de cette composante sur le spectre MQMAS permet de confirmer l'attribution des spectres 1D. Le spectre RMN ^{45}Sc 3QMAS du composé activé à 300 °C (Figure II. 28-E) confirme la forte distribution d'environnement chimique du scandium provoquée par l'effondrement de la structure du MIL-100(Sc).

Les résultats obtenus sur le MIL-100(Sc) par RMN des solides confirment donc la formation de sites pentacoordinés de type ScO_5 dans les trimères $\mu_3\text{-O}$ de scandium hexacoordinés lors de la déshydratation de la structure (Figure II. 27).

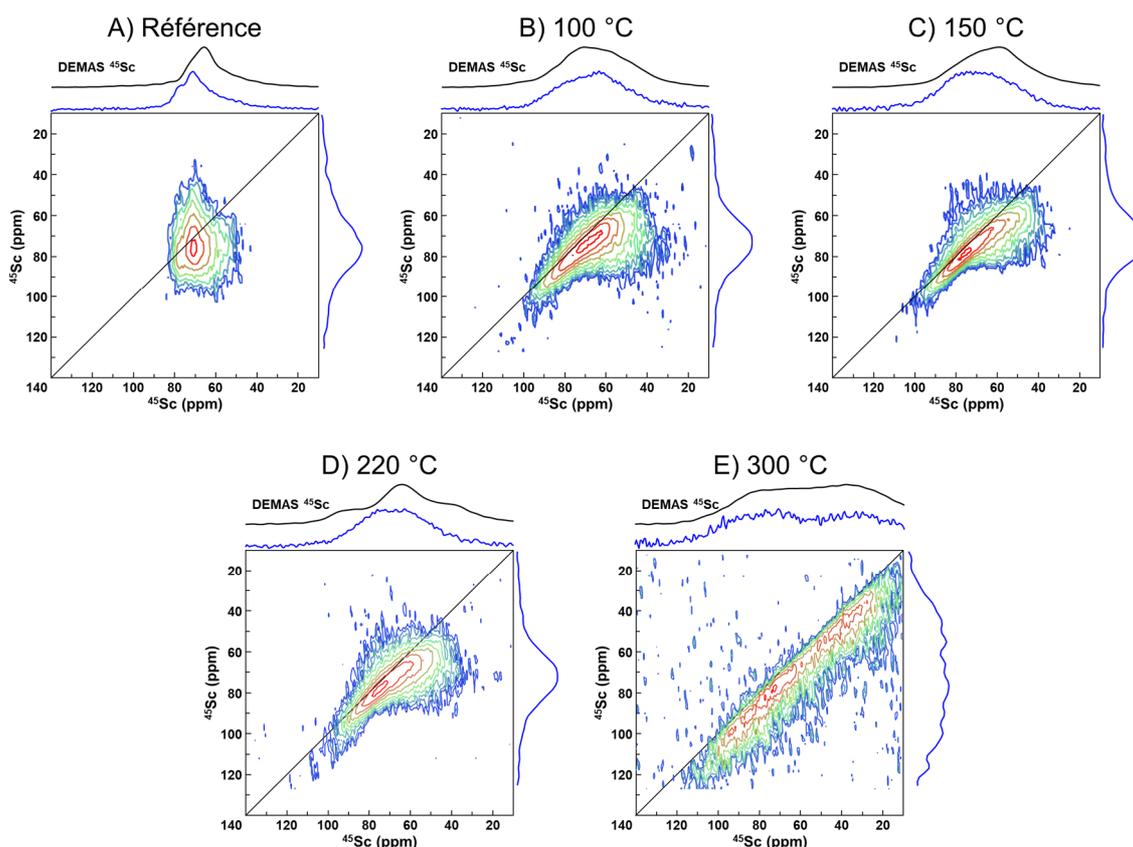


Figure II. 28- Spectres RMN ^{45}Sc 3QMAS avec filtre z du A) MIL-100(Sc) de référence et des échantillons chauffés à B) 100, C) 150, D) 220 °C et E) 300 °C pendant 15 h. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18,8$ T et $\nu_R = 20$ kHz, $\tau_{RD} = 2$ s, NS = 500, $t_{exp} = 12$ h avec un découplage ^1H SPINAL-64²⁵ pendant l'acquisition. Les projections des dimensions F_1 et F_2 sont représentées en bleu. Les spectres ^{45}Sc DEMAS de chaque échantillon sont également représentés en noir.

D-HMQC $^{45}\text{Sc}\{^1\text{H}\}$

Afin de vérifier l'intégrité du MOF et la possibilité d'autres modifications dans la structure, les proximités entre ^1H et ^{45}Sc ont été sondées par des expériences de corrélation hétéronucléaire de type *D*-HMQC $^{45}\text{Sc}\{^1\text{H}\}$ (Figure II. 29). Dans ces expériences, les cohérences sont transférées entre les noyaux ^1H et ^{45}Sc via l'interaction dipolaire ^1H - ^{45}Sc qui est réintroduite à l'aide d'une séquence de recouplage (ici $SR4_1^2$). La séquence $SR4_1^2$ présente l'avantage de supprimer l'interaction dipolaire ^1H - ^1H dans l'hamiltonien moyen.⁴⁶

Les spectres enregistrés sur l'ensemble des échantillons réalisés présentent le pic de corrélation le plus intense entre les sites scandium hexacoordinés (ScO_6) et les protons aromatiques (H_{ar} , 8 ppm) du ligand (Figure II. 29). Une seconde corrélation est également visible entre les sites ScO_6 et les protons des groupements hydroxyle (Sc-OH , 3,3 ppm) du trimère de scandium. Cependant, l'intensité de ce signal est relativement faible dans le MIL-100 (Sc) de référence (Figure II. 29-A). En effet, l'échange entre les protons du groupement $-\text{OH}$ et l'eau (ou l'éthanol résiduel) contenue dans la structure diminue fortement l'intensité du couplage dipolaire ^1H - ^{45}Sc . A l'inverse, l'intensité de ce signal augmente pour les échantillons traités à 100, 150 et 220 °C (Figure II. 29-B à D) en raison

de la déshydratation de la structure, empêchant l'échange entre les protons des solvants adsorbés et ceux du site Sc-OH. Enfin, l'effondrement de la structure à 300 °C est confirmé par l'élargissement des pics de corrélations (Figure II. 29-E).

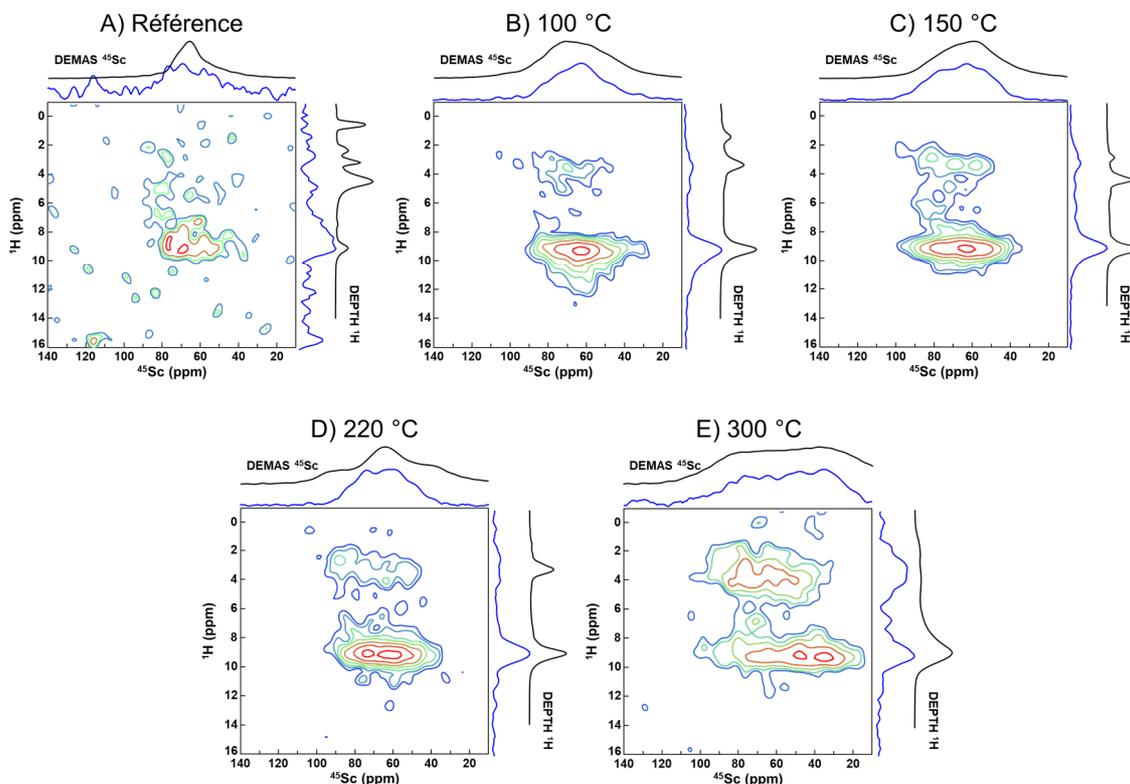


Figure II. 29- Spectres RMN 2D D-HMQC $^{45}\text{Sc}\{^1\text{H}\}$ du A) MIL-100(Sc) de référence et des échantillons traités à B) 100, C) 150, D) 220 °C et E) 300 °C pendant 15 h. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18,8$ T et $\nu_R = 20$ kHz, $\tau_{RD} = 1$ s, $NS = 600$, $\tau_{rec}(SR4_1^2) = 1.2$ ms, $t_{exp} = 8$ h. Les projections des dimensions F_1 et F_2 sont représentées en bleu. Les spectres ^1H et ^{45}Sc de chaque échantillon sont également représentés en noir.

Cependant, les informations obtenues à partir des corrélations ^1H - ^{45}Sc sont assez limitées notamment à cause du manque de résolution des spectres ^1H . Afin de pallier cette limitation, des proximités internucléaires entre le scandium et le carbone, relativement abondant dans la structure hybride du matériau, ont été étudiées.

SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{45}\text{Sc}\}$

La structure du MIL-100(Sc) possède plusieurs sites ^{13}C bien résolus, dont les proximités avec le ^{45}Sc peuvent être étudiées. Trois sites sont visibles sur les spectres RMN ^{13}C enregistrés en polarisation croisée en rotation à l'angle magique (CPMAS) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ et correspondent aux atomes de carbones non équivalents présents dans le ligand, à savoir le carboxylate COO^- à 176 ppm et les carbones aromatiques CH et C_α à 136 ppm et 141 ppm respectivement (Figure II. 30).¹⁰

Les spectres ^{13}C ne présentent pas de changement drastique entre la référence (Figure II. 30-A) et les échantillons chauffés en température jusqu'à 220 °C (Figure II. 30-B à D).

Cependant, à 300 °C l'important élargissement des signaux est lié à l'effondrement de la structure, comme il a été discuté précédemment (Figure II. 30-E). Ces résultats confirment la conservation de la partie organique de la structure pendant la formation de sites ScO_5 observés en RMN ^{45}Sc .

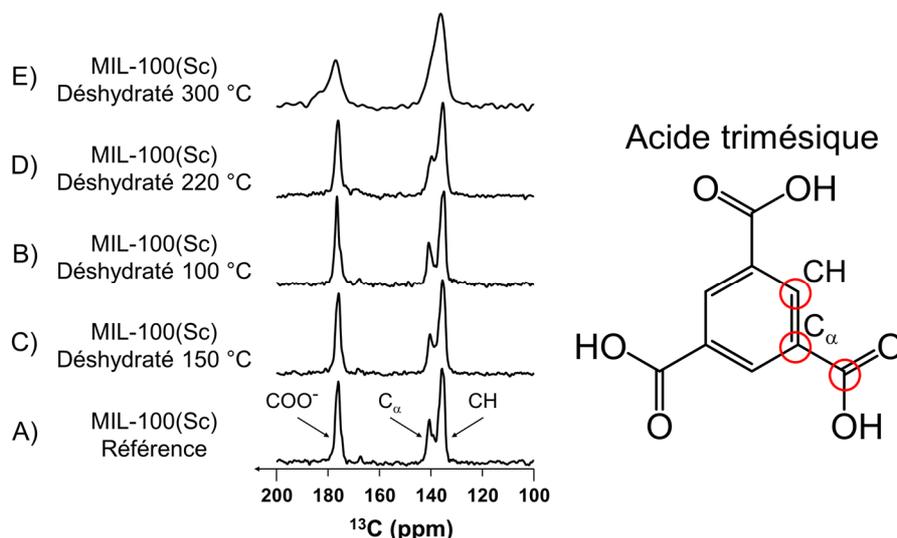


Figure II. 30- Spectres RMN ^{13}C enregistrés en polarisation croisée $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ en rotation à l'angle magique (CPMAS). Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4$ T, $\nu_R = 12,5$ kHz, $\tau_{RD} = 2$ s, $NS = 512$, $\tau_{CP} = 3$ ms, $t_{exp} = 17$ min avec une rampe $\text{RF}(^1\text{H})$ de 50 à 100% pendant le temps de contact et un découplage ^1H SPINAL-64²⁵ pendant l'acquisition. La représentation de l'acide trimésique permet de localiser les trois atomes de carbone non équivalents (COO^- , C_α et CH) du ligand dans la structure du MIL-100(Sc).

Les fréquences de Larmor de la paire de noyaux considérés ^{13}C - ^{45}Sc sont très proches (100,6 et 97,2 MHz à $B_0 = 9,4$ T pour le ^{13}C et le ^{45}Sc , respectivement), et un séparateur de fréquences a donc été utilisé pour cette étude (voir chapitre I). La méthode SFAM-RESPDOR permet théoriquement de sonder les proximités entre la partie organique (*via* le ^{13}C) et le métal (^{45}Sc) dans le MIL-100(Sc). Outre le fait que cette méthode puisse mettre en avant des distances hétéronucléaires, la séquence SFAM-RESPDOR a été choisie car celle-ci permet l'utilisation du séparateur de fréquences sans difficulté. Afin de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire ^{13}C - ^{45}Sc en rotation à l'angle magique, le recouplage SFAM₁ (*Simultaneous Frequency and Amplitude Modulation*)⁴⁷ a été employé car il est robuste et efficace lorsque les spins irradiés ne sont pas sujets à de forts couplages homonucléaires, comme c'est le cas ici pour le ^{13}C . L'évolution des fractions SFAM-RESPDOR, notées $\Delta S/S_0$, en fonction de la durée du recouplage hétéronucléaire (τ_{rec}) pour chacun des sites ^{13}C (COO^- à 176 ppm, C_α à 141 ppm et CH à 136 ppm) présents dans les spectres CPMAS ^{13}C du MIL-100(Sc) de référence et des échantillons chauffés à 100, 150, 220 et 300 °C sont regroupés dans la Figure II. 31.

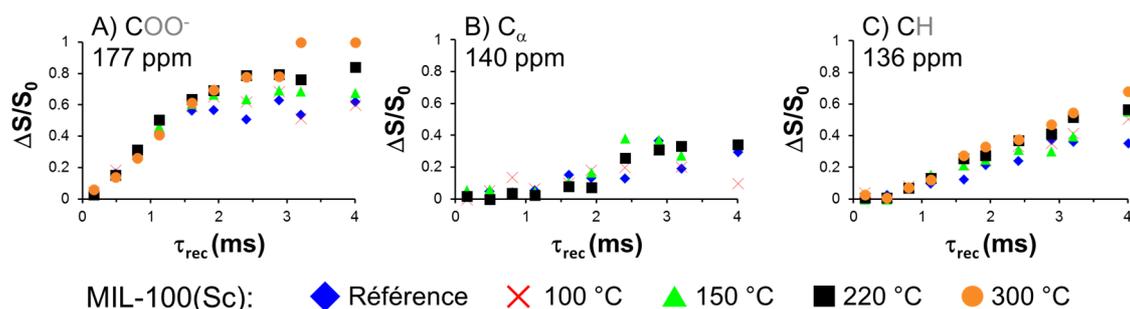


Figure II. 31- Evolution de la fraction SFAM-RESPDOR ($\Delta S/S_0$) en fonction de la durée du recouplage hétéronucléaire (τ_{rec}) ^{13}C - ^{45}Sc (SFAM_i) pour A) le site COO⁻ (176 ppm), B) le site C_α (141 ppm) et C) le site CH (136 ppm) du MIL100-(Sc) de référence (losanges bleus) et des échantillons chauffés à 100 °C (croix rouges), 150 °C (triangles verts), 220 °C (carrés noirs) et 300 °C (cercles oranges). La CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ employée est la même que celle décrite dans la Figure II. 30 ($B_0 = 9,4 \text{ T}$, $V_R = 12,5 \text{ kHz}$, $\tau_{\text{RD}} = 2 \text{ s}$, $\text{NS} = 2048$, $\tau_{\text{rec}}(\text{SFAM}_i) = 0 \text{ à } 4 \text{ ms}$, CW⁴⁸ pendant le recouplage, découplage ^1H SPINAL-64²⁵ pendant l'acquisition, $t_{\text{exp}} = 23 \text{ h}$).

Tout d'abord, un faible rapport signal sur bruit (S/B) est observé sur le spectre 1D (Figure II. 30-A à D) pour le site C_α en raison d'une efficacité plus limitée de la polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Ce faible rapport signal sur bruit conduit alors à des incertitudes de mesure plus élevées, ce qui est observé sur la Figure II. 31-B. De plus, la fraction SFAM-RESPDOR du site C_α de l'échantillon traité à 300 °C n'a pu être déterminée du fait du manque de résolution des spectres ^{13}C , provoquée par l'effondrement de la structure (Figure II. 30-E). La comparaison de ces courbes (Figure II. 31) indique que la vitesse de déphasage de l'aimantation transverse ^{13}C sous l'effet du couplage dipolaire ^{13}C - ^{45}Sc est la plus rapide pour le site COO⁻ à 177 ppm (Figure II. 31-A), intermédiaire pour le CH à 136 ppm (Figure II. 31-B) et la plus faible pour le C_α à 140 ppm, (Figure II. 31-C). Comme expliqué dans le Chapitre I, la vitesse de ce déphasage est directement liée à la valeur du couplage dipolaire hétéronucléaire réintroduit, ici ^{13}C - ^{45}Sc , et donc aux distances internucléaires. Ces résultats impliquent donc l'ordre suivant pour les distances ^{13}C - ^{45}Sc : $d_{(\text{Sc} \dots \text{COO}^-)} < d_{(\text{Sc} \dots \text{CH})} < d_{(\text{Sc} \dots \text{C}_\alpha)}$ en accord avec la structure du MIL-100(Sc) (Figure II. 24). De plus, pour chaque site carbone, il apparaît que la vitesse de déphasage augmente également avec la température du traitement thermique appliqué à l'échantillon. Ce comportement correspond à une diminution des distances interatomiques entre le ^{13}C et le ^{45}Sc du trimère et est en accord avec un rétrécissement global de la maille cristalline du MIL-100(Sc) lors de la déshydratation du matériau. Ce comportement a déjà été observé dans le cas du MIL-100(Cr) chauffé sous vide à 300 °C (contraction d'environ 2 à 3 % du volume total de la maille cristalline).⁴

6. Conclusion

Dans ce chapitre, des spectres RMN 1D ^{45}Sc et ^1H ont été enregistrés afin de mettre en évidence la formation de site pentacoordinés dans le Sc_3BTB_2 et le MIL-100(Sc) lors de l'activation thermique du matériau. La RMN ^1H permet de suivre l'évolution des molécules

physisorbées dans les pores alors que la RMN ^{45}Sc indique l'évolution de l'environnement local des sites ScO_6 dans les MOF activés. Les sites ScO_5 apparaissent plus déblindés que les sites ScO_6 et cette diminution du déplacement chimique isotrope du ^{45}Sc pour des sites de coordinence élevée est en accord avec la littérature. Ces résultats représentent la première observation expérimentale par RMN de sites ScO_5 dans des MOF à base de scandium. Cette attribution expérimentale a été étayée par des données théoriques *ab initio* calculées sur le MIL-88(Sc) qui présentent les mêmes trimères $\mu_3\text{-O}$ de scandium hexacoordinés que le Sc_3BTB_2 ou le MIL-100(Sc). La formation de site ScO_5 s'accompagne de la diminution de la quantité d'eau du matériau observée par RMN ^1H . Ainsi, les sites ScO_5 sont formés par le départ d'une molécule d'eau terminale des trimères $\mu_3\text{-O}$ et cette transformation est réversible.

Dans le MIL-100(Sc), la proportion de ces sites (7 % à 220 °C) reste relativement faible, comparé au Sc_3BTB_2 (34 % à 325 °C), et peuvent s'expliquer par la plus faible stabilité thermique de la structure. De plus, les proximités ^{13}C - ^{45}Sc ont été sondées pour la première fois par spectroscopie RMN. Bien que le ^{13}C et le ^{45}Sc soient des isotopes présentant des fréquences de Larmor proches, l'utilisation d'un séparateur de fréquences et d'une séquence d'impulsions RMN adaptée a permis d'estimer l'évolution des distances internucléaires ^{13}C - ^{45}Sc dans le MIL-100(Sc). Cette technique a alors permis de mettre en évidence le rétrécissement de la maille cristalline du MIL-100(Sc) lors de l'augmentation de la température du traitement thermique appliqué.

7. Bibliographie

- (1) Gándara, F.; Gomez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. An Indium Layered MOF as Recyclable Lewis Acid Catalyst. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (1), 72–76.
- (2) Hu, Z.; Zhao, D. Metal–organic Frameworks with Lewis Acidity: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications. *CrystEngComm* **2017**, *19* (29), 4066–4081.
- (3) Ibarra, I. a.; Lin, X.; Yang, S.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Barnett, S. a.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. Structures and H_2 Adsorption Properties of Porous Scandium Metal-Organic Frameworks. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (46), 13671–13679.
- (4) Vimont, A.; Goupil, J.; Lavalley, J.; Daturi, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Millange, F.; Férey, G.; Audebrand, N. Investigation of Acid Sites in a Zeotypic Giant Pores Chromium(III) Carboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (10), 3218–3227.
- (5) Vimont, A.; Leclerc, H.; Maugé, F.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Surblé, S.; Serre, C.; Férey, G. Creation of Controlled Brønsted Acidity on a Zeotypic Mesoporous Chromium(III) Carboxylate by Grafting Water and Alcohol Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (1), 383–388.
- (6) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C. A Microdiffraction Set-up for Nanoporous Metal-Organic-Framework-Type Solids. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (10), 760–764.
- (7) Kim, N.; Hsieh, C. H.; Stebbins, J. F. Scandium Coordination in Solid Oxides and Stabilized Zirconia: ^{45}Sc NMR. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (16), 3855–3859.
- (8) Rossini, A. J.; Schurko, R. W. Experimental and Theoretical Studies of ^{45}Sc NMR Interactions in Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (32), 10391–10402.
- (9) Alba, M. D.; Chain, P.; Florian, P.; Massiot, D. ^{45}Sc Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (28), 12125–12132.
- (10) Mowat, J. P. S.; Miller, S. R.; Slawin, A. M. Z.; Seymour, V. R.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A. Synthesis, Characterisation and Adsorption Properties of Microporous Scandium Carboxylates with Rigid and Flexible Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (1), 322–333.
- (11) Kim, N.; Stebbins, J. F. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ and Their Solid Solutions: ^{45}Sc , ^{17}O , and ^{27}Al MAS NMR Results at Ambient and High Temperature. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (2), 309–315.
- (12) Chandran, C. V.; Cuny, J.; Gautier, R.; Pollès, L. Le; Pickard, C. J.; Bräuniger, T. Improving Sensitivity and Resolution of MQMAS Spectra: A ^{45}Sc NMR Case Study of Scandium Sulphate Pentahydrate. *J. Magn. Reson.* **2010**, *203* (2), 226–235.
- (13) Bräuniger, T.; Hofmann, A. J.; Moudrakovski, I. L.; Hoch, C.; Schnick, W. A ^{45}Sc NMR and DFT Calculation Study of Crystalline Scandium Compounds. *Solid State Sci.* **2016**, *51*, 1–7.
- (14) Oikawa, I.; Takamura, H. Correlation among Oxygen Vacancies, Protonic Defects, and the Acceptor Dopant in Sc-Doped BaZrO_3 Studied by ^{45}Sc Nuclear Magnetic Resonance. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6660–6667.
- (15) Buannic, L.; Blanc, F.; Hung, I.; Gan, Z.; Grey, C. P. Probing the Local Structures and Protonic Conduction Pathways in Scandium Substituted BaZrO_3 by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (30), 6322.

- (16) Mitchell, L.; Gonzalez-Santiago, B.; Mowat, J. P. S. S.; Gunn, M. E.; Williamson, P.; Acerbi, N.; Clarke, M. L.; Wright, P. A. Remarkable Lewis Acid Catalytic Performance of the Scandium Trimesate Metal Organic Framework MIL-100(Sc) for C-C and C=N Bond-Forming Reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (3), 606–617.
- (17) Cory, D. G.; Ritchey, W. M. Suppression of Signals from the Probe in Bloch Decay Spectra. *J. Magn. Reson.* **1988**, *80* (1), 128–132.
- (18) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515.
- (19) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- (20) Babij, N. R.; McCusker, E. O.; Whiteker, G. T.; Canturk, B.; Choy, N.; Creemer, L. C.; Amicis, C. V. De; Hewlett, N. M.; Johnson, P. L.; Knobelsdorf, J. A.; et al. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (3), 661–667.
- (21) Kolokolov, D. I.; Jobic, H.; Stepanov, A. G.; Guillermin, V.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. Dynamics of Benzene Rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) Frameworks Studied by ²H NMR Spectroscopy. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (28), 4791–4794.
- (22) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Popov, D.; Burghammer, M.; Riekkel, C.; Zlotea, C.; Cuevas, F.; Latroche, M.; et al. Occurrence of Uncommon Infinite Chains Consisting of Edge-Sharing Octahedra in a Porous Metal Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate Al₄(OH)₈[C₁₀O₈H₂] (MIL-120): Synthesis, Structure, and Gas S. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (24), 5783–5791.
- (23) Haouas, M.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F. Monitoring the Activation Process of the Giant Pore MIL-100(Al) by Solid State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (36), 17934–17944.
- (24) Horcajada, P.; Surlé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores. *Chem. Commun.* **2007**, *0* (27), 2820–2822.
- (25) Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *J. Magn. Reson.* **2000**, *142* (1), 97–101.
- (26) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (1), 70–76.
- (27) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed.; CRC Press, 2004.
- (28) Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Fjellvag, H. A Scandium Coordination Polymer Constructed from Trimeric Octahedral Building Blocks and 2,5-Dihydroxyterephthalate. *Dalt. Trans.* **2006**, No. 17, 2055.
- (29) Pickard, C. J.; Mauri, F. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (24), 245101.
- (30) Bonhomme, C.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Coelho, C.; Pourpoint, F.; Azaïs, T.; Ashbrook, S. E.; Griffin, J. M.; Yates, J. R.; Mauri, F.; et al. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemists Point of View. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (11), 5733–5779.

- (31) Charpentier, T. The PAW/GIPAW Approach for Computing NMR Parameters: A New Dimension Added to NMR Study of Solids. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2011**, *40* (1), 1–20.
- (32) Ashbrook, S. E.; McKay, D. Combining Solid-State NMR Spectroscopy with First-Principles Calculations – a Guide to NMR Crystallography. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (45), 7186–7204.
- (33) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (34) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (11), 7892–7895.
- (35) Pack, J. D.; Monkhorst, H. J. “Special Points for Brillouin-Zone Integrations”—a Reply. *Phys. Rev. B* **1977**, *16* (4), 1748–1749.
- (36) Green, T. F. G.; Yates, J. R. Relativistic Nuclear Magnetic Resonance J-Coupling with Ultrasoft Pseudopotentials and the Zeroth-Order Regular Approximation. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (23).
- (37) Dudenko, D. V.; Yates, J. R.; Harris, K. D. M.; Brown, S. P. An NMR Crystallography DFT-D Approach to Analyse the Role of Intermolecular Hydrogen Bonding and π - π Interactions in Driving Cocrystallisation of Indomethacin and Nicotinamide. *CrystEngComm* **2013**, *15* (43), 8797.
- (38) Li, Y. T.; Cui, K. H.; Li, J.; Zhu, J. Q.; Wang, X.; Tian, Y. Q. The Giant Pore Metal-Organic Frameworks of Scandium Carboxylate with MIL-100 and MIL-101 Structures. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2011**, *27* (5), 951–956.
- (39) Serre, C.; Millange, F.; Surlé, S.; Férey, G. A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6285–6289.
- (40) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Haouas, M.; Taulelle, F. Synthesis, Single-Crystal X-Ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (24), 5695–5697.
- (41) Lieb, A.; Leclerc, H.; Devic, T.; Serre, C.; Margiolaki, I.; Mahjoubi, F.; Lee, J. S.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J.-S. MIL-100(V) – A Mesoporous Vanadium Metal Organic Framework with Accessible Metal Sites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 18–23.
- (42) Zhang, F.; Zou, X.; Feng, W.; Zhao, X.; Jing, X.; Sun, F.; Ren, H.; Zhu, G. Microwave-Assisted Crystallization Inclusion of Spiropyran Molecules in Indium Trimesate Films with Antidromic Reversible Photochromism. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (48), 25019.
- (43) Yoon, J. W.; Seo, Y.-K.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Leclerc, H.; Wuttke, S.; Bazin, P.; Vimont, A.; Daturi, M.; Bloch, E.; et al. Controlled Reducibility of a Metal-Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (34), 5949–5952.
- (44) Volkringer, C.; Leclerc, H.; Lavalley, J. C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Daturi, M.; Vimont, A. Infrared Spectroscopy Investigation of the Acid Sites in the Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100(Al). *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (9), 5710–5719.
- (45) Leclerc, H.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Wiersum, A. D.; Llwellyn, P. L.; Horcajada, P.; Férey, G.; Serre, C. Infrared Study of the Influence of Reducible Iron(III) Metal Sites on the Adsorption of CO, CO₂, Propane, Propene and Propyne in the Mesoporous Metal–Organic Framework MIL-100. *Phys. Chem. Chem. Phys.*

2011, *13* (24), 11748.

- (46) Lafon, O.; Wang, Q.; Hu, B.; Vasconcelos, F.; Trébosc, J.; Cristol, S.; Deng, F.; Amoureux, J. Indirect Detection via Spin-1 / 2 Nuclei in Solid State NMR Spectroscopy : Application to the Observation of Proximities between Protons and Quadrupolar Nuclei. *Society* **2009**, *113* (46), 12864–12878.
- (47) Fu, R.; Smith, S. A.; Bodenhausen, G. Recoupling of Heteronuclear Dipolar Interactions in Solid State Magic-Angle Spinning NMR by Simultaneous Frequency and Amplitude Modulation. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272* (5–6), 361–369.
- (48) Reich, H. J.; Jautelat, M.; Messe, M. T.; Weigert, F. J.; Roberts, J. D. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Carbon-13 Spectra of Steroids. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (26), 7445–7454.

Chapitre III

Etude approfondie de la respiration du
MIL-53(A1) par des techniques avancées de RMN

Chapitre III - Etude approfondie de la respiration du MIL-53(Al) par des techniques avancées de RMN

1. La famille des MIL-53

1.1. Le phénomène de respiration

Parmi l'ensemble des MOF présents dans la littérature, les composés de type MIL-53, sont constitués à partir du ligand acide téréphtalique (H₂BDC, Figure III. 1-A) lié à différents métaux trivalents, tels que l'aluminium, le fer, le gallium, le chrome, le scandium ou bien l'indium.¹⁻⁴ Cette famille de composés a été le sujet de nombreuses études, notamment dues à une propriété particulière de la structure qui possède une flexibilité au niveau de l'ouverture des canaux. Ce phénomène, connu sous le nom de respiration, peut être induit par différents paramètres tels que la température ou la pression extérieure,^{5,6} mais également par la présence d'espèces hôtes, adsorbées dans la porosité du matériau (xénon, eau, CO₂, molécules organiques...).⁷ Cette transition entre différents états d'ouverture des canaux est un phénomène réversible sans rupture de liaison qui se traduit par une évolution des paramètres de la maille cristalline.

Dans la famille du MIL-53, la phase à base d'aluminium a reçu un intérêt tout particulier dû aux propriétés avantageuses de l'aluminium.⁴ Les phases obtenues avec ce métal sont peu denses (et donc très poreuses), présentent une stabilité thermique élevée (jusqu'à 500 °C) et sont compatibles avec des coûts de production peu élevés (l'aluminium étant un métal relativement bon marché). Ces raisons expliquent la commercialisation du MIL-53(Al) par la société BASF sous la dénomination commerciale Basolite A100.⁸

Ce chapitre a pour objectif d'apporter de nouvelles informations sur ce phénomène de respiration du MIL-53(Al) à partir de la RMN du solide. Dans un premier temps, des techniques avancées de RMN permettant de mesurer des distances internucléaires entre des noyaux de fréquences de Larmor voisines ont été utilisées. Les résultats obtenus ont permis de compléter les études par DRX sur poudre⁸⁻¹¹ et par RMN (¹H, ¹³C, et ²⁷Al)^{8,9,12-16} déjà publiées dans la littérature démontrant l'intérêt de la communauté scientifique pour ce matériau. Dans un second temps, du xénon sous forme gazeuse a été inséré dans le MIL-53, et une étude innovante de la mobilité de ce dernier a été réalisée par RMN du xénon-129. Ainsi, des informations sur les phénomènes dynamiques présents dans le matériau ont pu être approfondies.

1.2. Le MIL-53(Al)

1.2.1. Description structurale : généralités

Le MIL-53(Al) présente une topologie sous forme de tunnel, commune à toutes les phases isotopes de la famille (Figure III. 1-B). Ces tunnels sont formés par des chaînes infinies monodimensionnelles d'aluminium maintenues parallèles entre elles par le ligand

téréphtalate (Figure III. 1-A). Ces chaînes sont formées par des octaèdres d'aluminium $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ (en position *trans*) reliés par les sommets *via* des ponts $\mu_2\text{-OH}$. La coordination VI, de l'aluminium, est complétée par les fonctions carboxylates du ligand BDC qui viennent ponter les octaèdres d'aluminium avec une géométrie plan carré (Figure III. 1-C). En fonction de la respiration du composé, les paramètres de maille ainsi que le groupe d'espace changent, et au moins trois formes du matériau ont été isolées et résolues par DRX sur poudre : le MIL-53(Al)-*as*, le MIL(Al)-*lp* et le MIL-53(Al)-*np*.⁸

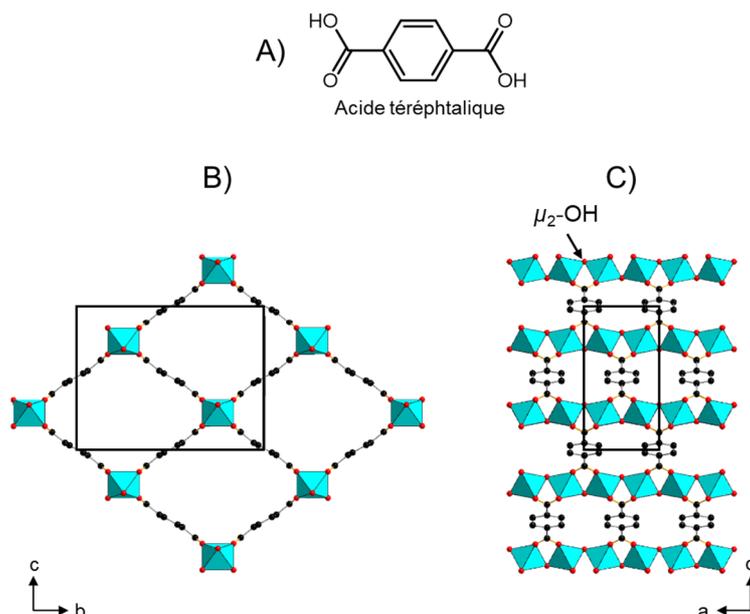


Figure III. 1- A) Acide téréphtalique ou 1,4-H₂BDC. Représentation des canaux du MIL-53(Al)-*lp* B) selon l'axe a et C) selon l'axe b. Couleurs des atomes : turquoise aluminium, noir carbone, rouge oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

1.2.2. Les principales formes du MIL-53(Al)

MIL-53(Al)-*as*

La première forme du MIL-53(Al) correspond au matériau obtenu directement après sa synthèse et est notée MIL-53(Al)-*as* (*as* = *as synthesized*). Lors de la synthèse du composé, une partie de l'acide téréphtalique introduit initialement en solution se retrouve piégée dans les pores du matériau. Dans cet état, l'acide téréphtalique est dit libre par opposition aux ligands liés aux centres métalliques par des liaisons de coordination et qui constituent la charpente du MOF. La DRX indique que cet acide téréphtalique libre est désordonné (Figure III. 2). Un des objectifs de cette étude est de préciser sa localisation dans les pores grâce à la RMN des solides. La forme MIL-53(Al)-*as* cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pnma*, avec les paramètres de maille suivants : $a = 17,129(2) \text{ \AA}$, $b = 6,6284(6) \text{ \AA}$ et $c = 12,1816(8) \text{ \AA}$, ce qui correspond à un volume de maille $V_{(-as)} = 1383,07(2) \text{ \AA}^3$. Dans cette structure, les carbones du ligand BDC occupent six sites cristallographiques alors que l'aluminium n'occupe qu'un seul site cristallographique. Enfin, l'ouverture des canaux du MIL-53(Al)-*as* est de 7,3 sur 7,7 \AA .

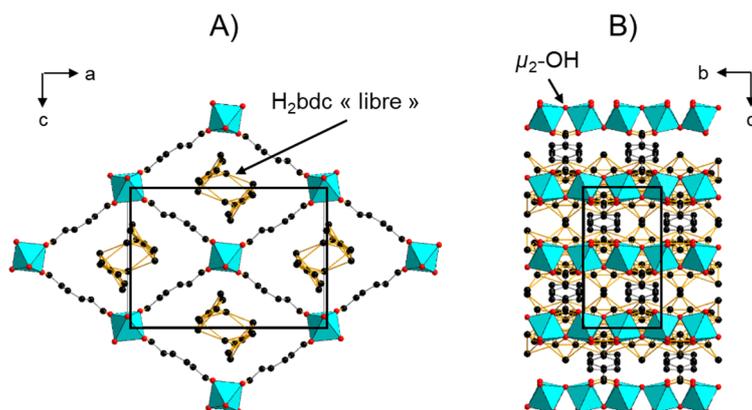


Figure III. 2- Représentation des canaux du MIL-53(Al)-as A) selon l'axe b et B) selon l'axe a. Les molécules de H₂BDC libre sont situées au centre des canaux mais présentent un important désordre. Couleurs des atomes : turquoise aluminium, noir carbone, rouge oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

MIL-53(Al)-lp

La deuxième forme du MIL-53(Al) est obtenue après l'évacuation de toutes les molécules adsorbées (acide téréphtalique, eau, solvant...) dans les canaux. L'ouverture de ceux-ci est alors maximale et conduit à la forme dénotée MIL-53(Al)-lp (*lp = large pores*) (Figure III. 1-B, C). Cette transition MIL-53(Al)-as → MIL-53(Al)-lp est irréversible. La forme MIL-53(Al)-lp cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma*, avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,6085(9) \text{ \AA}$, $b = 16,675(3) \text{ \AA}$ et $c = 12,813(2) \text{ \AA}$, ce qui correspond à un volume de maille $V_{(-lp)} = 1411,95(4) \text{ \AA}^3$. Dans cette structure, le carbone occupe trois sites cristallographiques, tandis que l'aluminium n'occupe qu'un seul site cristallographique. Enfin, l'ouverture des canaux du MIL-53(Al)-lp est maximale avec les dimensions suivantes : 8,5 sur 8,5 \AA .

MIL-53(Al)-np

La troisième structure, dénotée MIL-53(Al)-np (*np = narrow pores*) (Figure III. 3), se forme lors de la réhydratation du MIL-53(Al)-lp. Ici, les molécules d'eau présentes dans les canaux sont en interaction avec les ponts $\mu_2\text{-OH}$ et les fonctions carboxylates de la structure. Les liaisons hydrogène vont alors contraindre la structure à diminuer l'ouverture des canaux. Cette transition MIL-53(Al)-np ↔ MIL-53(Al)-lp est réversible. Le MIL-53(Al)-np cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *Cc*, avec les paramètres de maille suivants : $a = 19,513(2) \text{ \AA}$, $b = 7,612(1) \text{ \AA}$, $c = 6,576(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 104,24(1) \text{ \AA}$, ce qui correspond à un volume de maille $V_{(-np)} = 946,74(2) \text{ \AA}^3$. Dans cette forme, il y a huit sites cristallographiques pour les carbones et un seul pour l'aluminium. Enfin, dans le MIL-53(Al)-np, l'ouverture des canaux est la plus petite : 2,6 sur 13,6 \AA .

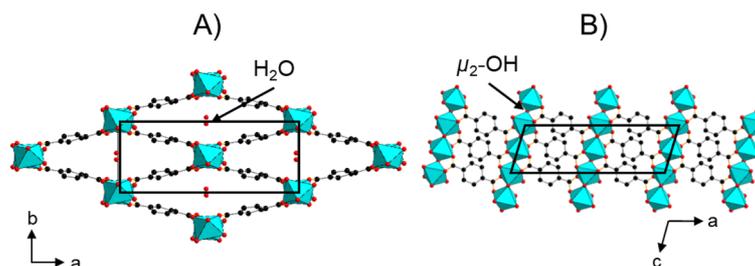


Figure III. 3- Représentation des canaux du MIL-53(Al)-*np* A) selon l'axe *c* et B) selon l'axe *b*. Les molécules d'eau présentes dans les canaux de la structure sont uniquement localisées par leur oxygène. Couleurs des atomes : turquoise aluminium, noir carbone, rouge oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Une représentation schématisée du phénomène de respiration du matériau MIL-53(Al) ainsi que les trois formes employées pour ces travaux (*-as*, *-lp* et *-np*) sont représentées dans la Figure III. 4.

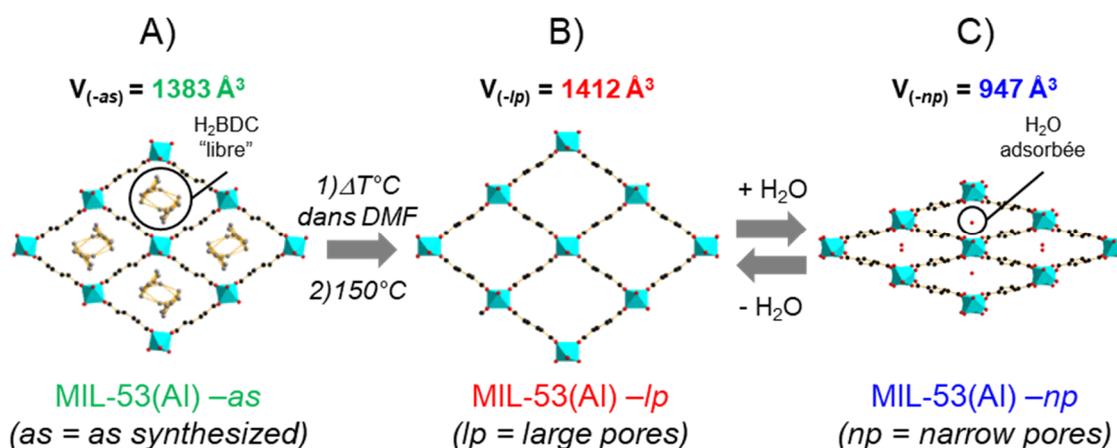


Figure III. 4- Trois principales formes du MIL-53(Al) rencontrées lors de la synthèse du MOF. A) MIL-53(Al)-*as*. B) MIL-53(Al)-*lp* C) MIL-53(Al)-*np*. Les volumes des mailles des trois formes sont également indiqués. L'évacuation de l'acide téréphtalique est irréversible (de la structure A à la structure B), alors que le phénomène de respiration est réversible (de la structure B à la structure C).

1.2.3. Synthèse des différentes formes du MIL-53(Al)

La synthèse du matériau MIL-53(Al) est basée sur le protocole proposé par Loiseau *et al.*⁸ et dont la description est détaillée en annexe. Les trois formes principales du MIL-53(Al) peuvent être isolées à différentes étapes de la synthèse. La forme MIL-53(Al)-*as* correspond au produit obtenu directement après la synthèse du matériau. Le MIL-53(Al)-*lp* est obtenu à partir du MIL-53(Al)-*as* après évacuation du contenu des pores (acide téréphtalique libre principalement). Le MIL-53(Al)-*np* se forme lors de la réhydratation du MIL-53(Al)-*lp*.

1.3. Caractérisation des formes du MIL-53(Al) par DRX

La pureté des phases MIL-53(Al) synthétisées a été vérifiée par DRX sur poudre (Figure III. 5). Les diffractogrammes enregistrés expérimentalement à T_{amb} sur les différentes formes du MIL-53(Al) sont en bon accord avec les diagrammes simulés à partir des structures publiées dans la littérature par Loiseau *et al.*⁸ Cependant, des différences sont

identifiables, notamment dans le cas du MIL-53(Al)-*as*. En effet, des pics de diffraction supplémentaires sont observés à $17,4^\circ$ et $27,9^\circ$ (2θ). Ceux-ci sont attribués à la présence d'acide téréphtalique qui n'a pas été totalement retiré lors du lavage au DMF (repéré par le symbole ‡ dans la Figure III. 5-A). De plus, des traces de forme hydratée MIL-53(Al)-*np* sont également identifiées dans les diagrammes des formes MIL-53(Al)-*as* et MIL-53(Al)-*lp* et sont signalées par le symbole * dans la Figure III. 5-A et B. Ces différences sont provoquées par la réhydratation des échantillons lors de leur analyse en DRX sur poudre, ceux-ci étant alors exposés à l'air ambiant.

Les résultats obtenus à partir des DRX sur poudres réalisées sur les différentes formes du MIL-53(Al) confirment que (i) le suivi de la respiration est possible par diffraction et (ii) que celle-ci s'accompagne d'une modification des paramètres de mailles de la structure. Ainsi, il est intéressant de noter que la forme -*lp* du MIL-53(Al) est plus difficile à isoler que la forme -*np* et cette dernière est souvent présente sous forme d'une impureté dans les échantillons MIL-53(Al)-*lp*.

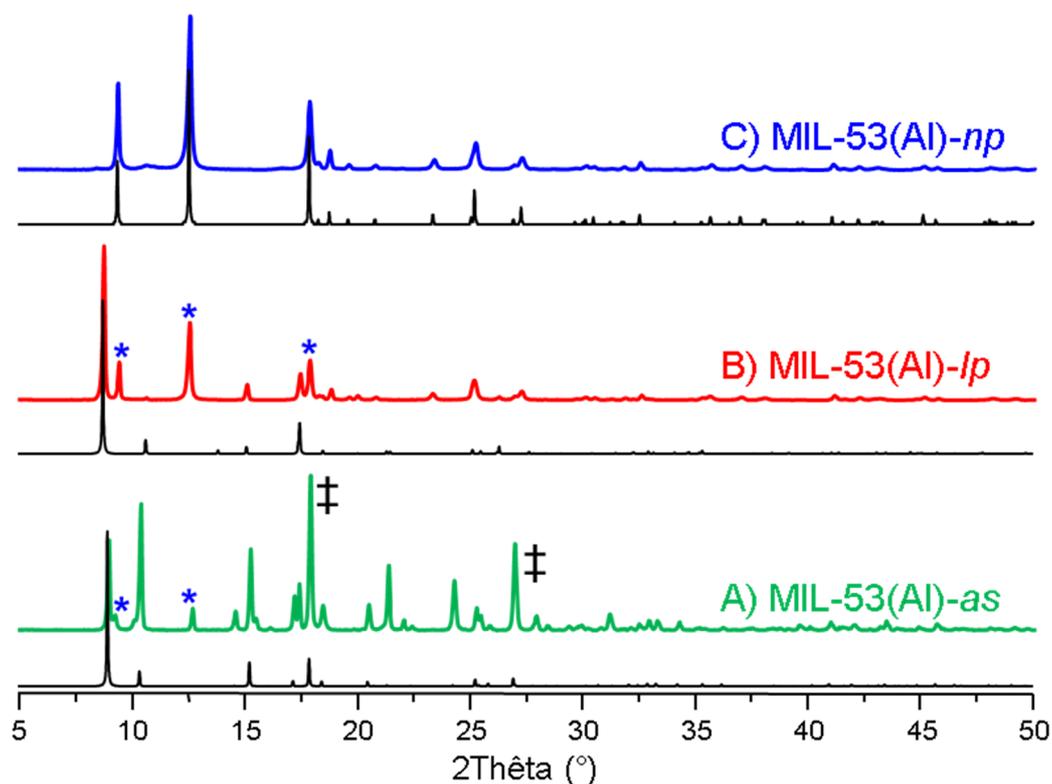


Figure III. 5- DRX sur poudre des composés A) MIL-53(Al)-*as*, B) MIL-53(Al)-*lp* et C) MIL-53(Al)-*np*. Les diffractogrammes expérimentaux sont représentés en vert, rouge et bleu alors que les diffractogrammes en noir ont été calculés à partir de la structure publiée (λ_{Cu}).⁸ Les symboles* bleus indiquent la position des pics de diffraction de la forme MIL-53(Al)-*np* présente sous la forme d'une impureté (mélange de phases) dans les échantillons de MIL-53(Al)-*as* et MIL-53(Al)-*lp*. Le symbole ‡ indique la présence de H₂BDC qui n'a pas réagi dans l'échantillon de MIL-53(Al)-*as*.

1.4. Etude préliminaire par ATG et thermodiffraction

Afin de vérifier la stabilité et le comportement en température du MIL-53(Al), un suivi en analyse thermogravimétrique (ATG) et DRX en température (DRX-HT) a été réalisé sur le MIL-53(Al)-*as* (Figure III. 6), ainsi que sur le MIL-53(Al)-*np* (Figure III. 7).

Le suivi en ATG du MIL-53(Al)-*as* (Figure III. 6-haut) indique quatre pertes de masse à 100, 275, 375 et 550 °C. La première, à 100 °C correspond à l'élimination des solvants utilisés pendant la synthèse, de l'eau principalement, et piégés dans la porosité du matériau. Cette perte de masse est relativement faible (2,5 %) car dans la forme -*as* les pores du matériau sont occupés par de l'acide téréphtalique (H₂BDC), encapsulé lors de la synthèse du MOF. Les pertes situées à 275 °C (9 %) et 375 °C (31,3 %) correspondent à la dégradation en deux étapes de H₂BDC de la structure du MIL-53(Al)-*as*.⁸ La dernière perte de masse à 550 °C (42,8 %) est provoquée par la décomposition du ligand téréphtalate de la structure du MIL-53(Al) et indique donc la destruction de ce dernier.

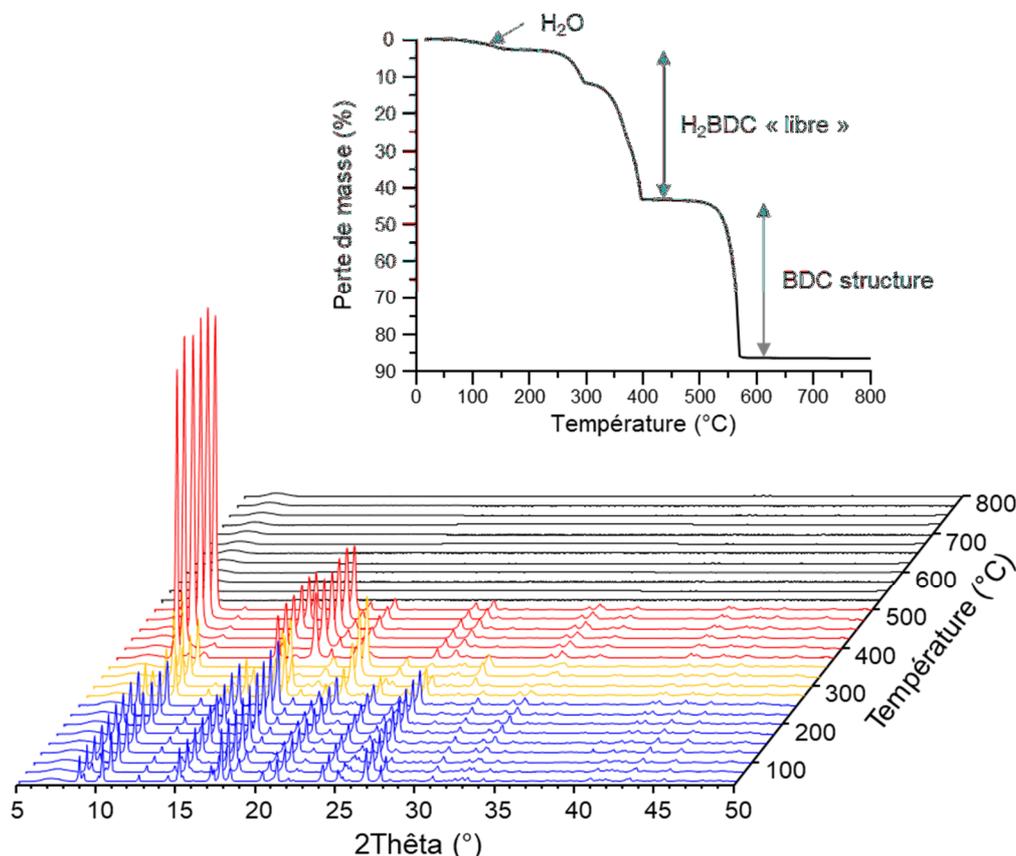


Figure III. 6- ATG (haut ; 1 °C/min) et DRX-HT sur poudre (2,4 °C/min, λ_{Cu}) sous air du MIL-53(Al)-*as*. Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 25 °C après 2 min de stabilisation (pas de 0,02°, 38 min par palier, λ_{Cu}). Les diffractogrammes bleus, oranges et rouges correspondent respectivement au MIL-53(Al)-*as*, à une phase intermédiaire formée par la décomposition de H₂BDC contenu dans les pores et au MIL-53(Al)-*lp*. Les diffractogrammes noirs correspondent à une phase amorphe attribuée d'après la littérature à Al₂O₃.⁸

Les résultats obtenus par ATG sont confirmés par DRX-HT du MIL-53(Al)-*as*. En effet, jusqu'à 275 °C, seule la forme *-as* est observée (Figure III. 6, diffractogrammes bleus). Entre 275 et 375 °C, une nouvelle phase cristalline apparaît et résulte de la décomposition de H₂BDC contenu dans les pores du MIL-53(Al) (Figure III. 6, diffractogrammes orange).⁸ La caractérisation précise de cette phase n'a pas été effectuée. A partir de 375 °C cette nouvelle phase se transforme en MIL-53(Al)-*lp* (Figure III. 6-diffractogrammes rouges). La décomposition de la structure est observée à 500 °C. A partir de cette température, aucun pic de diffraction n'est observé (Figure III. 6, diffractogrammes noirs) suggérant l'absence de phase cristalline. Dans la littérature, ce produit de dégradation est attribué à une forme amorphe de Al₂O₃.⁸

Le résultat de l'ATG du MIL-53(Al)-*np* est présenté dans la Figure III. 7. Deux pertes de masse sont facilement identifiables à 50 °C (7 %) et à 550 °C (68 %). La première est attribuée à l'élimination de l'eau contenue dans les pores du MOF. La seconde perte de masse est provoquée par la décomposition du ligand de la structure et conduit donc à la destruction du MOF. Il est intéressant de noter qu'une légère perte de masse (1 % environ) est détectable à 350 °C et suggère la présence de trace de H₂BDC qui n'a pas été éliminé lors de l'étape de lavage de la porosité du MOF réalisée à chaud dans le DMF.

En parallèle de l'ATG, les résultats obtenus par DRX-HT indiquent la présence de la phase MIL-53(Al)-*np* jusqu'à 50 °C (Figure III. 7, diffractogrammes bleus). Les deux réflexions caractéristiques de la forme fermée *-np* à 9,5° et 12,5° (2 θ) sont observées et repérées à l'aide du symbole ‡ sur la Figure III. 7. Lorsque la température augmente, un mélange des formes fermée (*-np*) et ouverte (*-lp*) du MIL-53(Al) apparaît à 75 °C (Figure III. 7, diffractogrammes oranges). A partir de 100 °C, seule la phase MIL-53(Al)-*lp* est présente et ses pics caractéristiques à 8,9° et 15,2° (2 θ) sont repérés par un astérisque * sur la Figure III. 7 (diffractogrammes rouges). Entre 475 et 525 °C (Figure III. 7, diffractogrammes verts), la quantité de MIL-53(Al)-*lp* diminue et la largeur des pics de diffractions augmente, ce qui indique la décomposition du MOF. Au-dessus de 550 °C, l'absence de pic de diffraction suggère qu'aucune phase cristalline n'est présente. Comme vu précédemment, selon la littérature, le produit de décomposition thermique du MIL-53(Al) est une forme amorphe de Al₂O₃.⁸

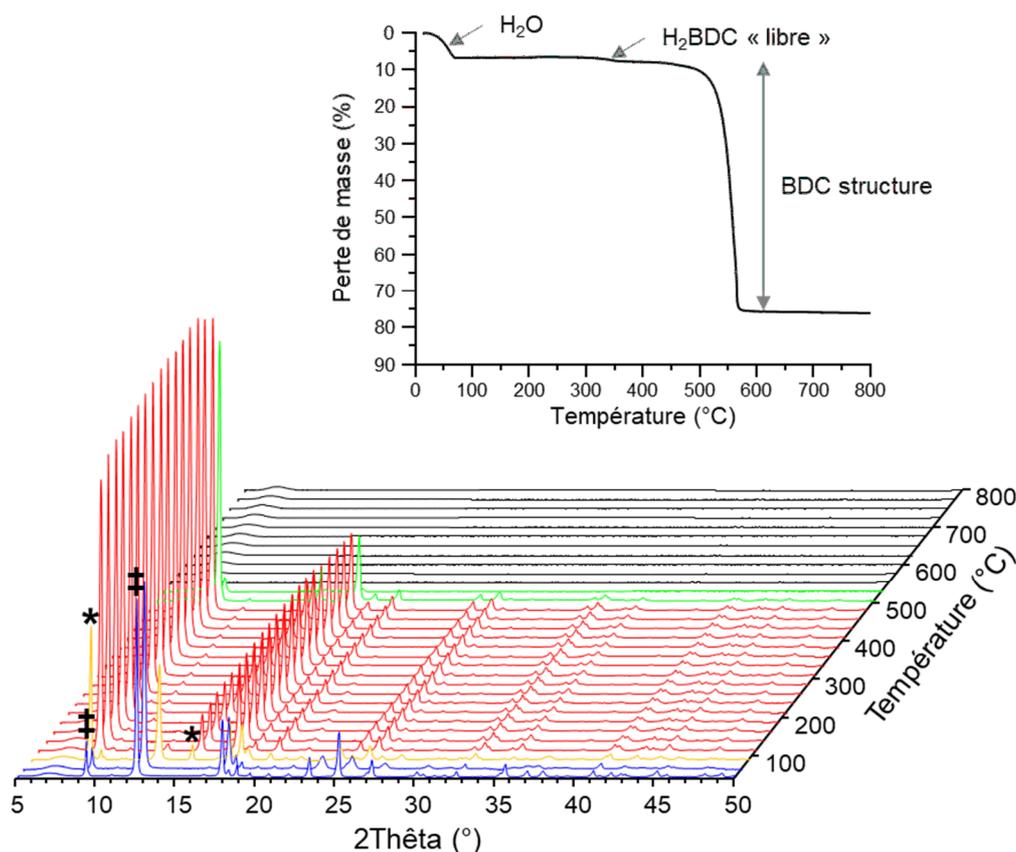


Figure III. 7- ATG (haut ; 1 °C/min) et DRX-HT sur poudre (2,4 °C/min) sous air du MIL-53(Al)-*np*. Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 25 °C après 2 min de stabilisation (pas de 0,02°,38 min par palier, λ_{Cu}). Les diffractogrammes bleus et rouges correspondent respectivement aux composés MIL-53(Al)-*np* et MIL-53(Al)-*lp*. Le diffractogramme orange correspond un mélange des phases MIL-53(Al)-*np* et -*lp*. Les diffractogrammes verts correspondent à la zone de décomposition du MIL-53(Al)-*lp*. Les diffractogrammes noirs correspondent à la signature de l'échantillon après sa décomposition. Les symboles ‡ et * indiquent les pics caractéristiques de la forme -*np* et -*lp* respectivement.

2. Identification des phases du MIL-53(Al) par RMN 1D

Les trois composés ont donc été caractérisés par DRX et ATG. Cependant ces techniques ne permettent pas d'obtenir des informations locales sur ces composés et plus précisément, de localiser l'acide téréphtalique contenu dans les pores du MIL-53(Al)-*as* et de mesurer sa distance par rapport à la charpente. Ainsi, une étude approfondie de ces différentes phases par RMN a été menée.

Les spectres ^1H , ^{13}C et ^{27}Al ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS) avec une fréquence de rotation $\nu_R = 20$ kHz, pour les trois formes du MIL-53(Al). Les résultats sont regroupés dans la Figure III. 8. De façon générale, ces résultats sont en très bon accord avec la littérature.^{8,13,15} L'attribution des signaux est directement inscrite sur les spectres.

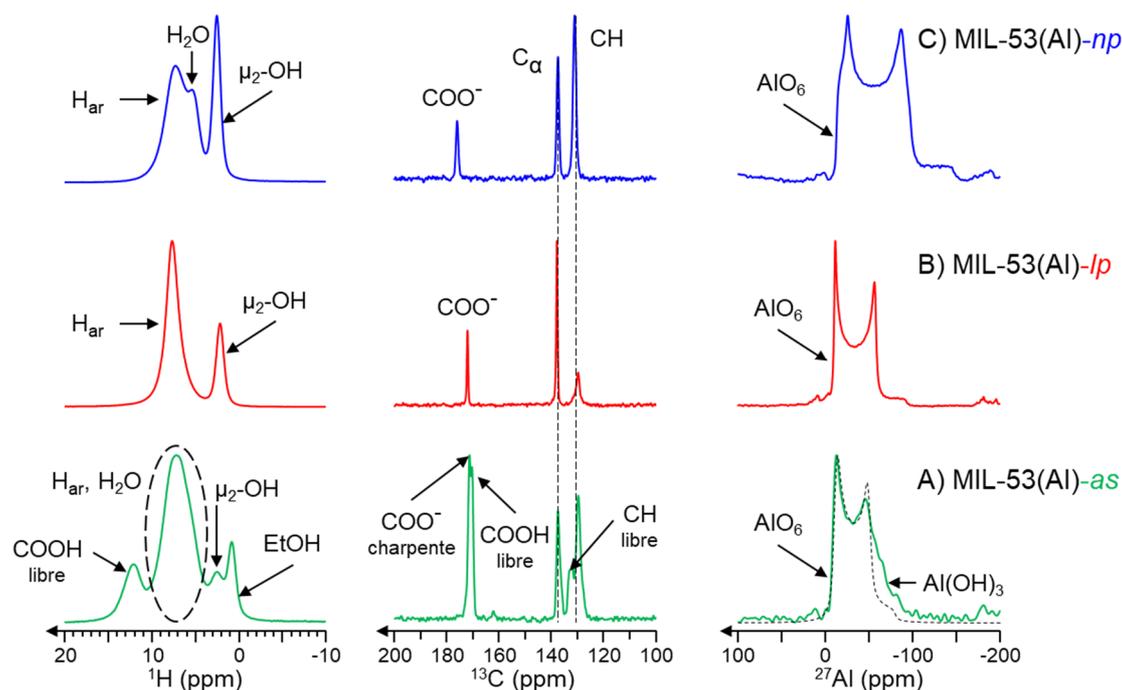


Figure III. 8- Spectres RMN ^1H MAS (gauche), $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ CPMAS (centre) et ^{27}Al DEMAS (droite) des formes A) MIL-53(Al)-*as* (vert), B) MIL-53(Al)-*lp* (rouge) et C) MIL-53(Al)-*np* (bleu) enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 20$ kHz. Les paramètres d'acquisitions sont détaillés en annexes. Le signal ^{27}Al simulé avec le logiciel *DMfit*.¹⁷ du MIL-53(Al)-*as* est représenté en pointillés noirs sur le spectre.

2.1. MIL-53(Al)-*as*

Le spectre ^1H du MIL-53(Al)-*as* (Figure III. 8-A, gauche) présente de multiples résonances de 0 à 15 ppm. Le signal fin à 0,8 ppm est attribué à un résidu d'éthanol utilisé pour le séchage du composé après sa synthèse. Un second signal fin résonant à 2,5 ppm est attribué aux ponts $\mu_2\text{-OH}$ directement lié à l'aluminium. Le site large et intense à 7,1 ppm est dû à la superposition des résonances des protons aromatiques (H_{ar}) du ligand de la structure et de l'acide téréphtalique présent dans les pores (acide « libre ») ou cristallisé (observé en DRX). De plus, un léger épaulement à 5,5 ppm est attribué à de l'eau piégée dans la porosité du matériau. Enfin, la résonance à 12,1 ppm correspond aux protons des fonctions carboxyliques de l'acide téréphtalique présent dans les pores ou cristallisé.

Le spectre RMN ^{13}C (Figure III. 8-A, centre) présente cinq résonances à 171, 170,3, 136,9, 132,6 et 128,9 ppm. Ces signaux sont attribués, respectivement, aux fonctions carboxylates de la charpente (COO^- à 171,0 ppm) et acides carboxyliques du H_2BDC piégé dans les pores ou cristallisé (COOH à 170,3 ppm), aux carbones quaternaires du ligand BDC (C_α à 136,9 ppm) et aux carbones primaires de l'acide contenu dans les pores (CH à 132,6 ppm) et du ligand de la structure (CH à 128,9 ppm). Dans le cas des carbones quaternaires il n'est pas possible de différencier les signaux provenant de la structure de ceux de l'acide libre.

Dans le cas du spectre RMN ^{27}Al (Figure III. 8-A, droite), la forme de raie quadripolaire, caractéristique du site aluminium⁸ unique de la structure est représentée en pointillés dans la Figure III. 8-A. Cette simulation ne correspond pas à la forme de raie expérimentale où

un épaulement est observé autour de -68 ppm indiquant une superposition d'au moins deux signaux dans le spectre. Cette différence est attribuée en accord avec la littérature à une trace de composé amorphe d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ formé lors de la synthèse, cette espèce ne se retrouve pas dans les formes *-np* et *-lp* car celle-ci est éliminée lors du lavage au DMF à chaud.⁸ Les paramètres quadripolaires du site ^{27}Al , résonant à $\delta_{\text{iso}}(^{27}\text{Al}) = 0,1$ ppm et attribués au MIL-53(Al)-*as*, sont $C_Q = 7,6$ MHz et $\eta_Q = 0,1$. Cette valeur du déplacement chimique observée dans le MIL-53(Al)-*as*, atteste ainsi la présence d'aluminium en coordination VI (AlO_6) dans la charpente et confirme ainsi la structure obtenue par DRX.

2.2. MIL-53(Al)-*lp*

Le spectre RMN ^1H du MIL-53(Al)-*lp* (Figure III. 8, spectres rouges) présente deux résonances à 2,1 et 7,7 ppm attribuées respectivement aux ponts $\mu_2\text{-OH}$ et aux protons aromatiques (H_{ar}) du ligand BDC. Le spectre RMN ^{13}C ne possède que trois signaux à 171, 136,9 et 128,9 ppm qui sont attribués aux trois sites non équivalents du ligand BDC de la structure. Ces sites correspondent à la fonction carboxylate COO^- (171 ppm), aux carbones quaternaires C_α (136,9 ppm) et aux carbones aromatiques CH (128,9 ppm). Le spectre RMN ^{27}Al peut être décrit par une raie quadripolaire unique dont le déplacement chimique isotrope est de $\delta_{\text{iso}}(^{27}\text{Al}) = 3,4$ ppm et les paramètres quadripolaires valent $C_Q = 8,4$ MHz et $\eta_Q = 0,09$. Ces paramètres impliquent un environnement moins symétrique pour l'aluminium, par rapport au MIL-53(Al)-*as* ($C_Q = 7,6$ MHz). Cependant la coordination six de type AlO_6 , caractéristique d'un déplacement chimique proche de zéro, correspond bien à l'environnement octaédrique observé dans la structure résolue par DRX.

Il est intéressant de noter ici que contrairement aux résultats obtenus en DRX, seule la forme *-lp* est observée. Dans le cas de cet échantillon, le composé a été chauffé directement dans le rotor, qui a été fermé dans l'étuve encore chaude et son exposition à l'humidité a été ainsi très limitée. A l'inverse, les échantillons ont été exposés à l'air ambiant lors de l'analyse par DRX sur poudre, provoquant l'apparition d'un mélange des phases *-np* et *-lp* dans les diffractogrammes du MIL-53(Al).

2.3. MIL-53(Al)-*np*

Comme pour le composé MIL-53(Al)-*lp*, (Figure III. 8, spectres bleus), le spectre RMN ^1H du composé MIL-53(Al)-*np* révèle deux résonances attribuées aux ponts $\mu_2\text{-OH}$ (2,5 ppm) et aux protons aromatiques (H_{ar}) du ligand BDC (7,3 ppm). De plus, l'intensité du signal attribué à $\mu_2\text{-OH}$ est plus élevée dans la forme *-np* du MOF que dans la forme *-lp*. Cette différence est expliquée par l'hydratation plus élevée de la structure *-np*. Cette observation est concordante avec l'apparition d'une résonance supplémentaire à 5,3 ppm associée à l'eau adsorbée dans la porosité du matériau. Le spectre RMN ^{13}C présente trois résonances attribuées aux trois carbones non équivalents du ligand téréphtalate. Cependant, les déplacements chimiques observés sont légèrement modifiés par rapport à la forme *-lp*.

Ainsi, le site COO^- est déblindé à 175,8 ppm alors que les déplacements chimiques des carbones quaternaires C_α varient peu (137,3 ppm) et les carbones aromatiques CH sont légèrement déblindés (130,9 ppm). Le spectre RMN ^{27}Al peut être décrit par une raie quadripolaire caractéristique de la forme hydratée du composé. Les paramètres obtenus à partir de la déconvolution du spectre sont : $\delta_{\text{iso}}(^{27}\text{Al}) = 5,0$ ppm, $\text{C}_Q = 10,6$ MHz et $\eta_Q = 0,15$. Le déplacement chimique isotrope proche de 0 ppm révèle un environnement octaédrique. Comme attendu, la constante de couplage quadripolaire élevée indique cependant que cet environnement est moins symétrique pour l'aluminium du type $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ que dans la phase *-lp*. Cette déformation est attribuée à l'hydratation de la structure et plus particulièrement aux ponts $\mu_2\text{-OH}$ des chaînes infinies d'aluminium. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de l'intensité du signal ^1H observé à 2,5 ppm (Figure III. 8-C, gauche) et avec les travaux de Loiseau *et al.*⁸

3. Mesure des couplages dipolaires $^{13}\text{C}\text{-}^{27}\text{Al}$ par RMN des solides

3.1. Résultats expérimentaux

Les résultats préliminaires obtenus par DRX et RMN 1D ont montré de nettes différences entre les structures, mais des questions demeurent. Notamment, l'acide téréphtalique au sein des pores dans le MIL-53(Al)-*as* n'est pas localisé. C'est pour répondre à cette problématique qu'une approche par cristallographie RMN a été envisagée. Cette approche est particulièrement adaptée car elle consiste à obtenir des informations structurales sur les matériaux à partir des données obtenues par des méthodes cristallographiques (DRX, diffraction de neutrons...) et spectroscopiques (RMN ou calculs *ab initio*).

C'est dans cet objectif, que la mesure des distances carbone-aluminium dans ces matériaux a été envisagée. Celles-ci présentent un intérêt particulier car elles mettent en jeu la partie inorganique (l'aluminium) et la partie organique (carbone) des composés hybrides poreux. Mais la comparaison des formes ouverte et fermée du MIL-53(Al) semble délicate à mettre en place, puisque ^{13}C et ^{27}Al sont des isotopes résonants à des fréquences de Larmor voisines, et l'utilisation d'un séparateur de fréquences est nécessaire. Ainsi, les mesures de distances internucléaires ($^{13}\text{C}\text{-}^{27}\text{Al}$) ont été réalisées avec ce séparateur et en utilisant la méthode SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ dont le principe a été détaillé dans le Chapitre I. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la Figure III. 9 et montrent l'évolution des fractions SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$, notées $\Delta S/S_0$, en fonction de la durée du recouplage hétéronucléaire (SFAM₁, notée τ_{rec}) pour chaque site carbone présent dans les structures.

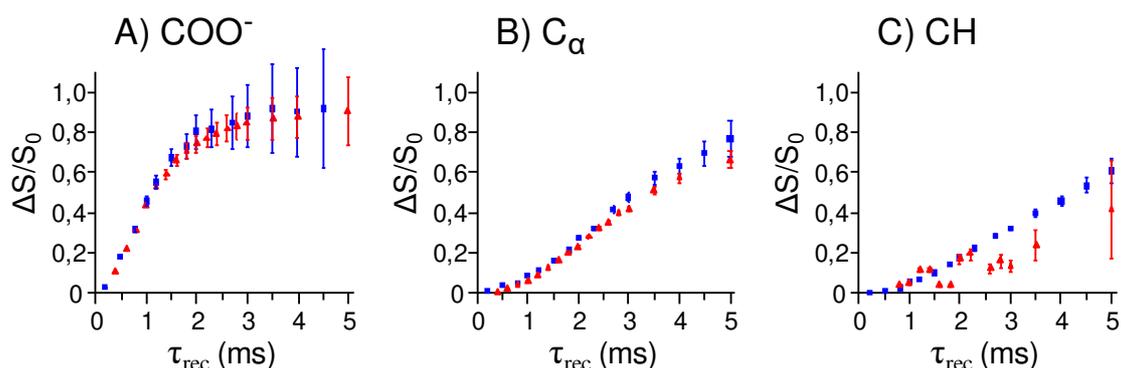


Figure III. 9- Comparaison de l'évolution des fractions expérimentales SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$, notées $\Delta S/S_0$, dans le MIL-53(Al)-lp (triangles rouges) et dans le MIL-53(Al)-np (carrés bleus), pour les trois sites carbonés : A) COO^- , B) carbones quaternaires C_α et C) carbones aromatiques CH. Les spectres ont été enregistrés à 9,4 T et $\nu_R = 20$ kHz. Pour la forme -np $t_{\text{exp}} = 13$ h (NS = 512, RD = 3 s) alors que pour la forme -lp, $t_{\text{exp}} = 89$ h (NS = 2816, $\tau_{\text{RD}} = 3$ s). Les barres d'erreurs sont obtenues à partir de l'équation Eq I.9 donnée dans le Chapitre I.

Pour chacune des deux formes du MIL-53(Al), la comparaison des fractions SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ montre un déphasage de l'aimantation transverse ^{13}C dû au recouplage dipolaire $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$. Ce déphasage est plus rapide pour le COO^- (Figure III. 9-A), plus faible pour les carbones aromatiques CH (Figure III. 9-B) et intermédiaire pour les carbones quaternaires C_α (Figure III. 9-C). De plus, à $\tau_{\text{rec}} = 3$ ms, les fractions $\Delta S/S_0$ des sites COO^- , C_α et CH sont proches de 0,9, 0,5 et 0,3 respectivement. Ces observations sont en accord avec les distances moyennes C-Al déterminées à partir des données de DRX sur poudre. Ces dernières, regroupées dans les données cristallographiques des deux formes du MIL-53(Al), indiquent la hiérarchie suivante pour les distances moyennes C-Al :

$$d(\text{Al}\cdots\text{COO}^-) < d(\text{Al}\cdots\text{C}_\alpha) < d(\text{Al}\cdots\text{CH})$$

Pour le site CH (Figure III. 9-B), la fraction $\Delta S/S_0$ du MIL-53(Al)-np présente une valeur légèrement supérieure à la fraction SFAM-RESPDOR du MIL-53(Al)-lp. Le déphasage plus rapide dans la forme -np que dans la forme -lp du MIL-53(Al) est en accord avec une diminution des distances $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ dans le MIL-53(Al)-np. Les différences observées pour les fractions $\Delta S/S_0$ des fonctions carboxylates et pour les carbones quaternaires C_α (Figure III. 9-A et C), ne sont pas suffisamment grandes pour être significatives par rapport aux incertitudes de mesures surtout pour de longues durées du recouplage. Ces incertitudes de mesures augmentent rapidement avec la durée du recouplage à cause du déphasage rapide de ces signaux qui provoque une forte diminution du rapport signal sur bruit. Ces résultats permettent de valider la technique SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ pour différencier les formes ouverte et fermée du MIL-53(Al).

3.2. Simulations

Comme déjà évoqué dans les Chapitres I et II, la méthode SFAM-RESPDOR permet théoriquement de déterminer les valeurs des distances internucléaires à partir de

l'expression analytique de la fraction $\Delta S/S_0$ dans le cas d'une paire de spins isolés (Eq I. 8 du Chapitre I). Cependant, dans le MIL-53(Al), en considérant des distances interatomiques inférieures à 6 Å, le site cristallographique ^{27}Al est nécessairement en présence de plusieurs sites carbonés. Les courbes analytiques des fractions $\Delta S/S_0$ ne peuvent donc pas être calculées et des simulations numériques de la dynamique de spins sont indispensables. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON sur un système à trois spins isolés ^{13}C - $^{27}\text{Al}_2$, dont la géométrie a été imposée à partir des données structurales obtenues par DRX sur poudre en fonction de la forme du MIL-53(Al) considérée (voir Tableau III. 1, Tableau III.2 et Tableau III. 3 pour les formes *-np*, *-lp* et *-as* du MIL-53(Al) respectivement). De plus, la fraction $\Delta S/S_0$ expérimentale correspond à la valeur moyenne simulée pour chacun des sites carbonés non équivalents de la structure cristallographique. Pour réaliser ses simulations, une indexation des sites carbonés présents dans la structure cristallographique de chacune des formes du MIL-53(Al) a été réalisée. Cette dernière permet de repérer les couples ^{13}C - ^{27}Al (distances et angles correspondants) qui sont susceptibles d'influencer les résultats expérimentaux des fractions SFAM-RESPDOR.

L'indexation des sites carbonés ^{13}C présents dans le MIL-53(Al)-*np* est présentée dans la Figure III. 10 et les distances Al-C sont regroupées dans le Tableau III. 1.

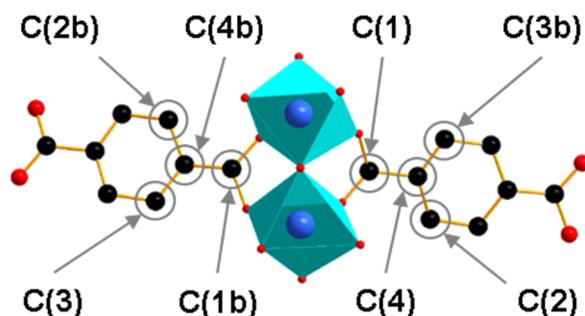


Figure III. 10- Indexation des huit sites cristallographiques carbone du MIL-53(Al)-*np* obtenue à partir des données de DRX sur poudre déterminée par Loiseau *et al.*⁸ Couleurs des atomes : bleu aluminium, noir carbone, rouge oxygène. L'environnement octaédrique de l'aluminium est représenté en turquoise. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Chapitre III - Etude approfondie de la respiration du MIL-53(Al)
par des techniques avancées de RMN

Tableau III. 1- Liste des paramètres géométriques (distances C-Al et angles $\widehat{AlC_iAl}$), employés dans les systèmes de spins ^{13}C - $^{27}Al_2$, pour simuler les fractions SFAM-RESPDOR $^{13}C\{^{27}Al\}$ dans la forme MIL-53(Al)-*np*. Ces paramètres sont obtenus à partir des données cristallographiques déterminées par Loiseau *et al.*⁸ et représentées dans la Figure III. 10.

Site Cristallographique	Site RMN ^{13}C δ_{iso} (ppm)	$d_1(C_i - Al)^a$ (Å)	$d_2(C_i - Al)^b$ (Å)	$\widehat{AlC_iAl}$ (°)
C(1)	COO ⁻ 172,9	2,91 (3)	3,00 (3)	67,67 (6)
C(1b)	COO ⁻ 172,9	2,88 (3)	2,93 (3)	68,93 (5)
C(2)	CH 128,0	4,36 (2)	5,39 (2)	37,58 (3)
C(2b)	CH 128,0	4,25 (2)	5,30 (2)	38,35 (3)
C(3)	CH 128,0	4,57 (2)	5,17 (2)	38,86 (3)
C(3b)	CH 128,0	4,61 (3)	5,17 (3)	38,79 (3)
C(4)	C $_{\alpha}$ 134,4	4,06(3)	4,26 (2)	46,46 (4)
C(4b)	C $_{\alpha}$ 134,4	4,06 (3)	4,21 (2)	46,76 (3)

De même, l'indexation des sites carbonés ^{13}C présents dans le MIL-53(Al)-*lp* est schématisée dans la Figure III. 11 et les distances Al-C sont regroupées dans le Tableau III.2.

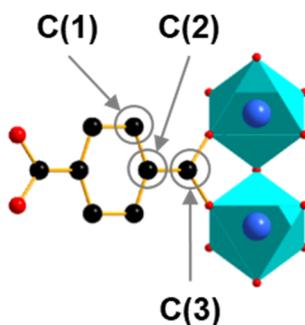


Figure III. 11- Indexation des trois sites cristallographiques carbone du MIL-53(Al)-*lp* obtenue à partir des données de DRX sur poudre déterminée par Loiseau *et al.*⁸ Couleurs des atomes : bleu aluminium, noir carbone, rouge oxygène. L'environnement octaédrique de l'aluminium est représenté en turquoise. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Tableau III. 2- Liste des paramètres géométriques (distances C-Al et angles \widehat{AlCiAl}), employée dans les systèmes de spins ^{13}C - $^{27}Al_2$, pour simuler les fractions SFAM-RESPDOR $^{13}C\{^{27}Al\}$ dans la forme MIL-53(Al)-*lp*. Ces paramètres sont obtenus à partir des données cristallographiques déterminées par Loiseau *et al.*⁸ et représentées dans la Figure III. 11.

Site Cristallographique	Site RMN ^{13}C δ_{iso} (ppm)	$d_1(C_i - Al)$ (Å)	$d_2(C_i - Al)$ (Å)	\widehat{AlCiAl} (°)
C(1)	CH 126,7	4,59 (1)	5,43 (1)	37,33 (7)
C(2)	C_α 134,8	4,45 (2)	4,45 (2)	43,59 (1)
C(3)	COO ⁻ 168,9	3,11 (1)	3,11 (1)	64,11 (2)

L'ensemble des paramètres utilisés pour les simulations (déplacement chimique, distance, paramètres quadripolaires, séquence de recouplage, puissance...) a été choisi identique aux expériences et est détaillé en annexe. Des simulations avec un système de spins ^{13}C - $^{27}Al_3$ ont été testées et les résultats obtenus sont très similaires au système de spins ^{13}C - $^{27}Al_2$. Les simulations n'impliquant que deux atomes d'aluminium ont alors été choisies car ces dernières sont environ cent fois plus rapides à exécuter.

3.3. Comparaison des données calculées et expérimentales

L'évolution des fractions SFAM-RESPDOR ($\Delta S/S_0$), expérimentales et simulées, des différents sites RMN ^{13}C , du MIL-53(Al) dans sa forme fermée *-np* et dans sa forme ouverte *-lp* sont présentées dans la Figure III. 12.

L'ensemble des fractions $\Delta S/S_0$ du MIL-53(Al)-*np* (Figure III. 12-A à C) présentent un bon accord entre les fractions expérimentales (carrés bleus) et celles obtenues à partir des simulations numériques (points noirs). Dans le MIL-53(Al)-*lp*, les fractions SFAM-RESPDOR des groupements carboxylates COO⁻ et des carbones aromatiques CH présentent également un bon accord avec les simulations SIMPSON. Cependant, le site des carbones quaternaires C_α présente un léger écart vis-à-vis de la simulation numérique, attribué à une conversion partielle de la forme ouverte *-lp* vers la forme fermée *-np*, les signaux RMN ^{13}C de ces deux formes n'étant pas résolus (Figure III. 8).

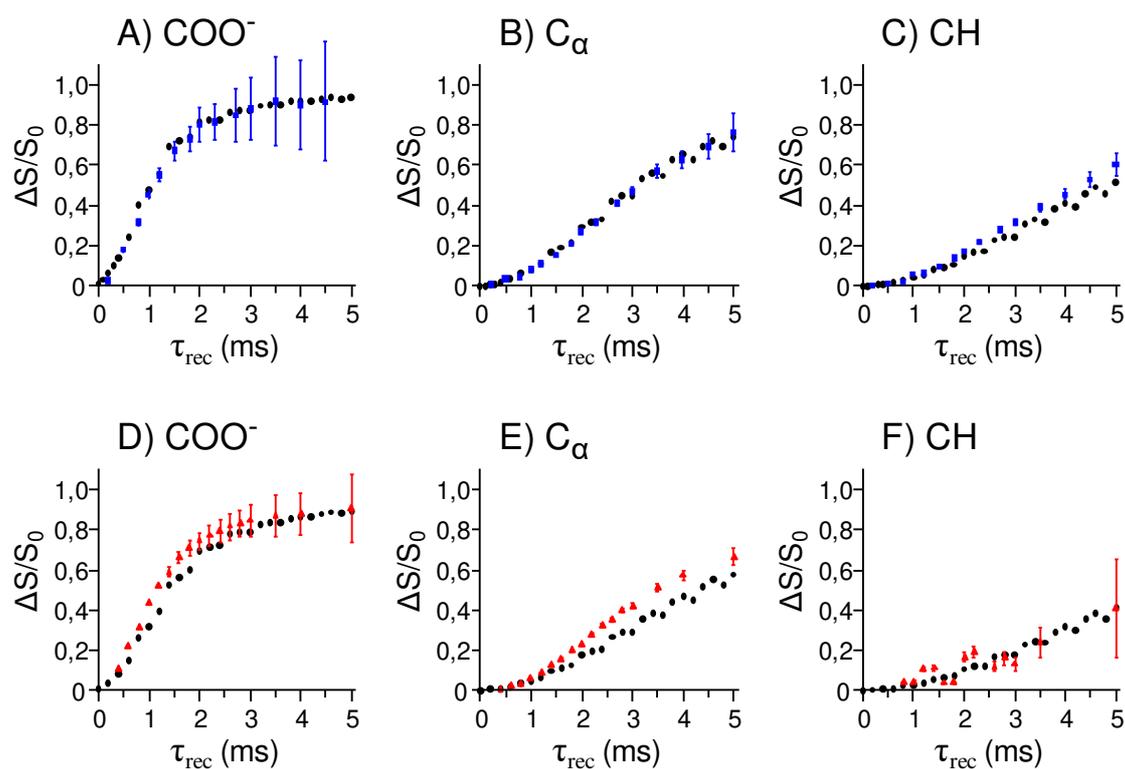


Figure III. 12- Comparaison de l'évolution des fractions SFAM-RESPDOR, expérimentales et simulées, dans le MIL-53(Al)-*np* (A à C) et -*lp* (D à E) pour les trois sites carbones du ligand BDC en fonction de la durée τ_{rec} du recouplage hétéronucléaire ^{13}C - ^{27}Al . A et D) site COO^- , B et E) carbones quaternaires C_α , C et F) carbones aromatiques CH. Les ronds noirs correspondent aux simulations SIMPSON alors que les carrés bleus et les triangles rouges correspondent aux fractions expérimentales obtenues à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 20$ kHz pour les formes -*np* et -*lp* respectivement. Les barres d'erreurs sont obtenues à partir de l'équation Eq I.9 donnée dans le Chapitre I.

Cette conversion résulte d'une réhydratation d'une partie de la structure lors de la mesure SFAM-RESPDOR, déjà évoquée dans la partie 2.2. Cette interprétation est appuyée par l'apparition des nouveaux signaux à 174,2 et 130,4 ppm, dans les spectres ^{13}C SFAM-RESPDOR (Figure III. 13, droite), pour des temps de recouplage long, qui confirment la présence de cette nouvelle phase MIL-53(Al)-*np*.

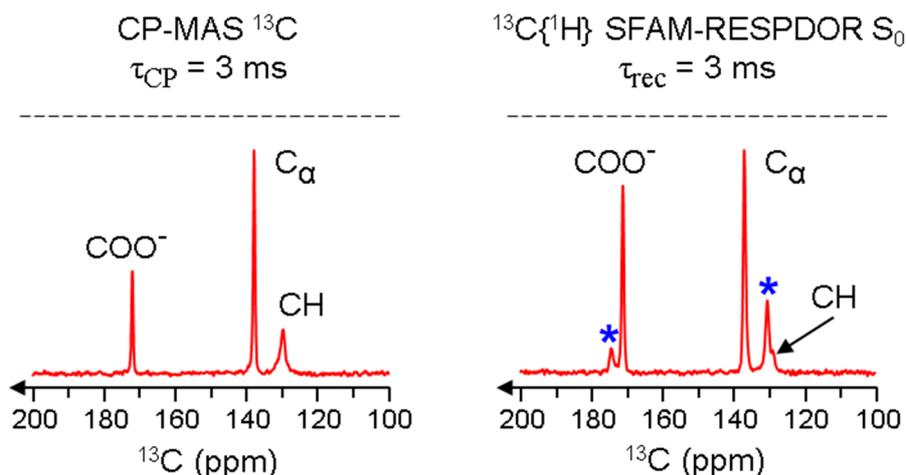


Figure III. 13- Comparaison entre les spectres CPMAS ^{13}C (gauche) et SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\} S_0$ (droite) enregistrée à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$ pour $\tau_{\text{rec}} = 3 \text{ ms}$ sur le MIL-53(Al)-*lp*. Les astérisques bleues indiquent les résonances caractéristiques du MIL-53(Al)-*np* obtenues par la réhydratation du MOF au cours de l'enregistrement des spectres S et S_0 de la méthode SFAM-RESPDOR. Les paramètres d'acquisition du CPMAS ^{13}C sont donnés dans la Figure III. 8.

Il est à noter cependant que ces deux signaux, à 174,2 et 130,4 ppm dans la forme *-np*, sont assez bien résolus et ainsi n'influencent que très peu la fraction SFAM-RESPDOR des sites COO^- et CH dans le MIL-53(Al)-*lp*. A l'inverse, les sites C_α des formes *-lp* et *-np* se recouvrent totalement. Or, la forme hydratée du MIL-53(Al) devrait présenter un déphasage plus rapide que la forme *-lp*, c'est pourquoi la fraction mesurée sur le mélange des formes ouverte et fermée du MIL-53(Al) conduit à une valeur supérieure à celle obtenue à partir des simulations numériques dans le cas du site C_α .

Ainsi le très bon accord entre les fractions SFAM-RESPDOR expérimentales et calculées permet de valider les données cristallographiques obtenues par DRX sur poudre, ainsi que l'approche par cristallographie RMN. Ces résultats mettent également en évidence la rigidité de la structure du MIL-53(Al) sur une échelle de temps de 5 ms (correspondant à la durée maximale du recouplage employé lors des mesures des fractions $\Delta S/S_0$). En effet, des mouvements, tels que la rotation des cycles benzéniques autour de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-COO}^-$ devrait, en partie, moyenniser les couplages $^{13}\text{C}\text{-}^{27}\text{Al}$ pour les CH et conduire ainsi à des déphasages expérimentaux plus lents que ceux simulés. Ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement.

3.4. Localisation de H_2BDC libre dans le MIL-53(Al)-*as*

Comme présenté au début de ce chapitre, le MIL-53(Al)-*as* correspond au matériau obtenu directement après la synthèse en condition hydrothermale. Dans cette forme, de l'acide téréphtalique libre (H_2BDC) s'est retrouvé piégé dans la porosité du matériau lors de sa formation, et un désordre demeure au sein des pores. La DRX ne permet pas de localiser de façon précise la position de cette espèce en raison du manque d'ordre à longue distance. L'emploi, ici, de l'expérience RMN SFAM-RESPDOR combinée avec des simulations

SIMPSON, pourrait alors compléter les données cristallographiques et permettre une meilleure localisation de H₂BDC dans le MIL-53(Al)-*as*. Les différents sites cristallographiques carbones dans le MIL-53(Al)-*as* ont été indexés (Figure III. 14) puisque les fractions expérimentales SFAM-RESPDOR des sites RMN ¹³C correspondent à la somme des fractions des sites cristallographiques équivalents.

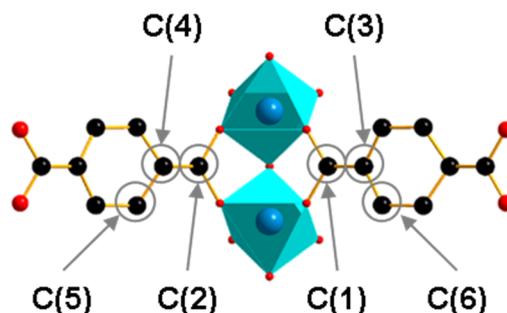


Figure III. 14- Indexation des six sites cristallographiques carbone du MIL-53(Al)-*as* obtenue à partir des données de DRX sur poudre déterminée par Loiseau *et al.*⁸ Couleurs des atomes : bleu aluminium, noir carbone, rouge oxygène. L'environnement octaédrique de l'aluminium est représenté en turquoise. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Les simulations numériques SIMPSON pour les sites ¹³C de la charpente du MIL-53(Al)-*as* ont été réalisées à partir du même modèle à trois spins ¹³C-²⁷Al₂ utilisé précédemment avec les données cristallographiques de ce matériau, regroupées dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3- Liste des paramètres géométriques (distances C-Al et angles $\widehat{AlC_iAl}$), employés dans les systèmes de spin ¹³C-²⁷Al₂, pour simuler les fractions SFAM-RESPDOR ¹³C{²⁷Al} dans la forme MIL-53(Al)-*as*. Ces paramètres sont obtenus à partir des données cristallographiques déterminées par Loiseau *et al.*⁸ et représentées dans la Figure III. 14.

Site Cristallographique	Site RMN ¹³ C δ_{iso} (ppm)	$d_1(C_i - Al)^a$ (Å)	$d_2(C_i - Al)^b$ (Å)	$\widehat{AlC_iAl}$ (°)
C(1)	COO ⁻ 170,3	2,8821 (3)	2,8821 (3)	70,195 (1)
C(2)	COO ⁻ 170,3	3,0022 (3)	3,0022 (3)	67,033 (1)
C(3)	C _{α} 137,5	4,1343 (3)	4,1343 (3)	47,259 (1)
C(4)	C _{α} 137,5	4,2863 (2)	4,2863 (2)	45,486 (1)
C(5)	CH 129,8	4,6614 (2)	5,4359 (2)	37,336 (1)
C(6)	CH 129,8	4,5075 (2)	5,2963 (2)	38,466 (1)

La comparaison de l'évolution des fractions SFAM-RESPDOR ($\Delta S/S_0$), expérimentales et simulées, des différents sites RMN ¹³C, du MIL-53(Al)-*as* est présentée dans la Figure III. 15.

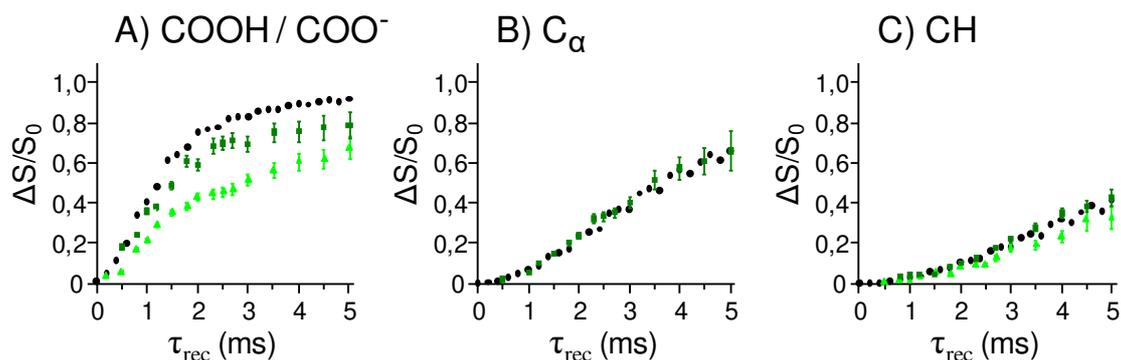


Figure III. 15- Comparaison de l'évolution des fractions SFAM-RESPDOR, expérimentales et simulées, en fonction de la durée τ_{rec} du recouplage hétéronucléaire ^{13}C - ^{27}Al appliqué par le SFAM₁, dans le MIL-53(Al)-*as* pour les trois sites carbones du ligand BDC (carrés vert foncé) et les deux sites carbones du ligand libre H₂BDC piégé dans la structure (triangles vert clair). A) COO⁻/COOH, B) carbones quaternaires C_α et C) carbones aromatiques CH. Les ronds noirs correspondent aux simulations SIMPSON alors que les carrés vert foncé et les triangles vert clair correspondent aux fractions expérimentales obtenues à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$, respectivement, pour les sites carboxylates du BDC lié à l'aluminium et l'acide libre (H₂BDC) piégé dans les canaux du MOF. Les barres d'erreurs sont obtenues à partir de l'équation Eq I.9 donnée dans le Chapitre I.

Sur le spectre RMN ^{13}C , la charpente du MIL-53(Al)-*as* et l'acide présent dans les pores possèdent des déplacements chimiques différents pour les sites COOH/COO⁻ et CH (Figure III. 8, spectre vert). Il est alors possible de mesurer les fractions SFAM-RESPDOR de ces deux sites (points expérimentaux verts clairs ou verts foncés sur la Figure III. 15A et C). Dans le cas du site C_α, le spectre ^{13}C ne permet pas de distinguer les signaux de la charpente et de l'acide libre, et donc la courbe SFAM-RESPDOR est la somme des fractions de ces deux sites. Les simulations, représentées par les courbes en points noirs dans la Figure III. 15, sont en bon accord avec les fractions $\Delta S/S_0$ obtenues expérimentalement dans le cas des sites C_α et CH du ligand BDC (sans distinction des contributions acide libre vs. charpente du MOF). Cet accord semble indiquer que les distances Al-C liés au site C_α du ligand et de H₂BDC sont similaires dans le MIL-53(Al)-*as*. Pour le groupement carboxylate COO⁻ de la charpente, les fractions expérimentales présentent un bon accord avec les fractions simulées pour $\tau_{rec} \leq 1 \text{ ms}$, mais une légère déviation est observée pour des durées plus longues. Cet écart, aux temps longs, peut provenir des difficultés à distinguer lors de la déconvolution le signal du COOH de H₂BDC du site COO⁻ de la structure dans les spectres déphasés S de la méthode SFAM-RESPDOR pour des temps longs car le déphasage du COO⁻ coordonné à l'aluminium est plus rapide que celui du COOH de l'acide libre.

Une analyse plus approfondie des courbes SFAM-RESPDOR (Figure III. 16-B) des carbones aromatiques CH a été effectuée afin de localiser l'acide bloqué dans les pores.

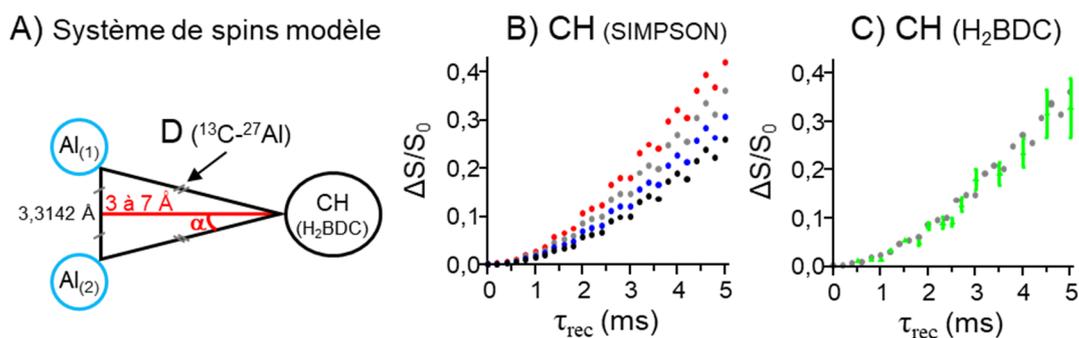


Figure III. 16- A) Représentation schématique du système à trois spins modèle employé pour la localisation de H₂BDC dans la porosité du MIL-53(Al)-*as*. B) Evolution des fractions SFAM-RESPDOR simulées, pour le système de spin schématisé en A), en fonction de τ_{rec} . Les courbes représentées correspondent à des distances $d(^{13}\text{C}-^{27}\text{Al})$ de 4,9 Å (rouge) ; 5,1 Å (gris) ; 5,3 Å (bleu) et 5,5 Å (noir). C) Evolution des fractions SFAM-RESPDOR, expérimentale (triangle vert clair) et simulée (rond gris), en fonction de τ_{rec} dans le MIL-53(Al)-*as* pour les CH de H₂BDC libre à 132,6 ppm. La simulation SIMPSON, représentée en gris clair, correspond au meilleur accord obtenu pour une distance $d(^{13}\text{C}-^{27}\text{Al}) = 5,1 \text{ \AA}$ dans le système de spins représenté en A). Les barres d'erreurs expérimentales sont obtenues à partir de l'équation Eq I.9 donnée dans le Chapitre I.

Comme précédemment, les simulations ont été effectuées pour un système à trois spins C-Al₂ (Figure III. 16-A) dans lequel les deux aluminiums, Al₍₁₎ et Al₍₂₎, sont équidistants du carbone représentatif du site CH de l'acide libre noté CH(H₂BDC), les trois atomes formant un triangle isocèle, dont l'axe de symétrie passe par le carbone. La distance entre Al₍₁₎ et Al₍₂₎ de 3.3142 Å correspond à celle entre les centres de deux octaèdres d'aluminium consécutifs, en position *trans*, dans les chaînes infinies du MIL-53(Al)-*as*. La hauteur de ce triangle isocèle a ensuite été variée de 3 à 7 Å par pas de 0,1 Å. Les distances ¹³C-²⁷Al (et les constantes de couplage dipolaire associées) et angles Al₍₁₎-C-Al₍₂₎ résultants ont alors été employés dans une série de simulations numériques SIMPSON. Ces simulations emploient les mêmes paramètres que ceux décrits précédemment, afin de rester au plus près des conditions expérimentales utilisées pour obtenir les fractions $\Delta S/S_0$ du site des carbones aromatiques CH de l'acide libre H₂BDC. Le meilleur accord entre les données expérimentales et les simulations SIMPSON est obtenu pour une distance $d(^{13}\text{C}-^{27}\text{Al}) = 5,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ (Figure III. 16-C) (l'incertitude correspond au pas entre deux simulations). Cette distance est en accord avec les dimensions des canaux du MIL-53(Al)-*as* et de l'acide téréphtalique H₂BDC. Ainsi, la méthode expérimentale SFAM-RESPDOR combinée avec des simulations numériques de dynamique de spins, réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON, permet, pour la première fois, d'estimer une distance moyenne entre les sites CH de H₂BDC et les sites aluminiums de la structure du MIL-53(Al)-*as*.

4. Etude du MIL-53(Al) par RMN ¹²⁹Xe

La première partie de ce chapitre a montré que la méthode SFAM-RESPDOR était suffisamment sensible pour distinguer les différentes formes du MIL-53(Al). Cependant, très peu d'information concernant la dynamique du phénomène de respiration est obtenue.

Seule la rigidité de la structure de la charpente est confirmée par cette méthode. Afin de répondre à cette problématique, une étude du MIL-53(Al) par RMN du xénon-129 a été entreprise.

4.1. RMN du Xénon

Les spécificités de la RMN du xénon-129 ainsi que son application à l'étude de matériaux poreux ont déjà été détaillées dans le Chapitre I.

4.2. Préparation de l'échantillon : insertion du xénon

L'insertion de xénon sous forme gazeuse dans les pores du MIL-53(Al) a été réalisée en collaboration avec Marie-Anne Springuel-Huet et Andrei Nossov du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris de l'Université Pierre Marie Curie. 5 mg de MIL-53(Al) activé est introduit dans un capillaire en verre. La taille du capillaire (diamètre extérieur de 3 mm) a été choisie pour qu'il puisse être directement inséré dans un rotor RMN de 4 mm. Un vide secondaire (2 μ mHg) est réalisé dans le capillaire avec la poudre, puis l'échantillon est chauffé à 150 °C afin de vider la porosité du MOF de toutes molécules adsorbées (Figure III. 17-B). La température de l'échantillon est ensuite ramenée jusqu'à la température ambiante avant l'insertion du xénon gazeux. Le capillaire est refroidi, par de l'azote liquide, afin de condenser la quantité de xénon choisie dans le capillaire contenant le MOF à -196 °C (77 K) (Figure III. 17-C) puis scellé à froid. Lors de la remontée en température, la pression de xénon à l'intérieur du capillaire va augmenter et se stabiliser à une valeur proche de 0,5 bar à température ambiante (Figure III. 17-D). Enfin, l'ampoule de verre contenant le MIL-53(Al) et le xénon gazeux piégé dans sa porosité est insérée dans un rotor en zircon de 4 mm puis ce dernier est fermé à l'aide d'un bouchon.

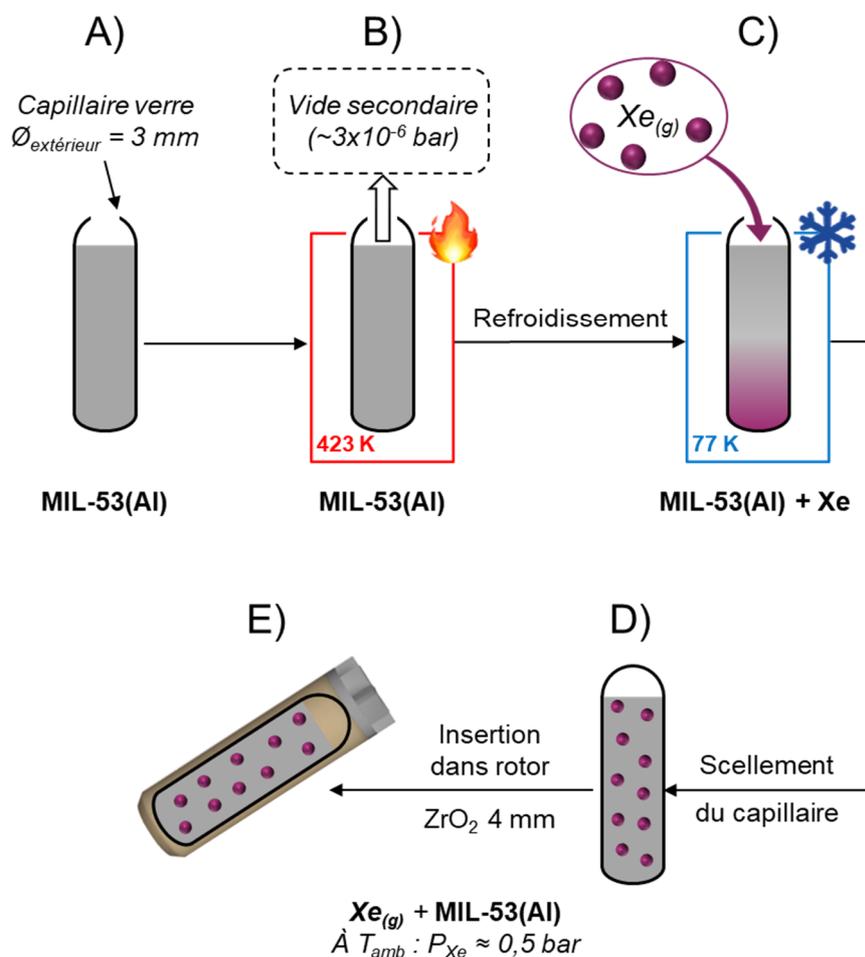


Figure III. 17- Représentation schématique de la méthode de remplissage du rotor pour la RMN du ^{129}Xe . A) Capillaire en verre rempli de MIL-53(Al) ; B) Dégazage du MIL-53(Al) contenu dans le capillaire en verre à 423 K sous vide ($2\ \mu\text{mHg}$ soit environ 3×10^{-6} bar) ; C) Insertion et condensation de xénon gazeux dans le capillaire ; D) Capillaire scellé à 77 K à la flamme ; E) Insertion de l'ampoule contenant le MIL-53(Al) et le xénon gazeux dans le rotor en zircone de 4 mm. La pression interne en xénon est d'environ 0,5 bar à T_{amb} .

5. Caractérisation du MIL-53(Al) par RMN ^{129}Xe

5.1. RMN 1D ^{129}Xe statique en fonction de la température

L'échantillon MIL-53(Al) après l'insertion du xénon gazeux a été caractérisé par RMN du ^{129}Xe avec excitation directe en condition statique à $B_0 = 9,4$ T et 298 K (Figure III. 18).

Le spectre RMN ^{129}Xe présente deux résonances à 128 et 90 ppm, attribuées, respectivement, aux xémons présents dans les formes fermée ($-np$) et ouverte ($-lp$) du MIL-53(Al).¹² Comme attendu, le déplacement chimique ^{129}Xe est plus élevé pour des pores de faibles diamètres.¹⁸⁻²⁰

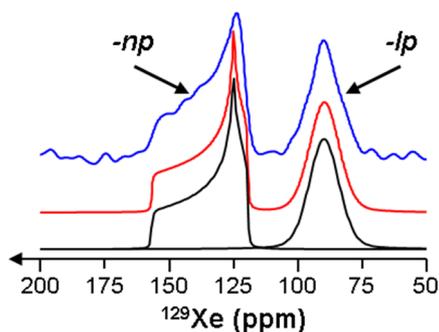


Figure III. 18- Spectre RMN ^{129}Xe enregistré en condition statique à 298 K sur le MIL-53(Al) chargé en xénon. La déconvolution a été réalisée grâce au logiciel DMfit¹⁷ et conduit aux paramètres RMN du Tableau III. 4. Le spectre expérimental est en bleu ($B_0 = 9,4$ T), la simulation est en rouge et les contributions individuelles sont en noir.

La simulation du spectre de la Figure III. 18 à l'aide du logiciel *DMfit*¹⁷ conduit aux paramètres RMN ^{129}Xe (δ_{iso} , δ_{aniso} , η_{CSA}) présentés dans le Tableau III. 4.

Tableau III. 4- Liste des paramètres RMN ^{129}Xe (δ_{iso} , δ_{aniso} , η_{CSA}) obtenus après simulation du spectre statique enregistré à 298 K sur le MIL-53(Al) chargé en xénon et présenté dans la Figure III. 18.

Forme du MIL-53(Al)	δ_{iso} (ppm)	δ_{aniso} (ppm)	η_{CSA}
-np	128 ± 5	25 ± 5	$0,2 \pm 0,1$
-lp	90 ± 5	-	-

L'anisotropie de déplacement chimique dans ce manuscrit est définie par la notation de Haeberlen :

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\delta_{\text{XX}} + \delta_{\text{YY}} + \delta_{\text{ZZ}}) \quad (\text{Eq III. 1})$$

$$\delta_{\text{aniso}} = \delta_{\text{ZZ}} - \delta_{\text{iso}} \quad (\text{Eq III. 2})$$

$$\eta_{\text{CSA}} = \frac{\delta_{\text{ZZ}} - \delta_{\text{XX}}}{\delta_{\text{ZZ}} - \delta_{\text{iso}}} \quad (\text{Eq III. 3})$$

où δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope ; δ_{XX} , δ_{YY} et δ_{ZZ} les trois composantes principales du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique anisotrope (CSA) dont les composantes sont classées telles que : $|\delta_{\text{YY}} - \delta_{\text{iso}}| \leq |\delta_{\text{XX}} - \delta_{\text{iso}}| \leq |\delta_{\text{ZZ}} - \delta_{\text{iso}}|$; δ_{aniso} représentent le déplacement chimique anisotrope et η_{CSA} est le paramètre d'asymétrie du tenseur de CSA.

Le signal observé à 128 ppm pour la forme fermée (-np) du MIL-53(Al) présente une importante anisotropie de déplacement chimique (25 ppm) due à la forme rhomboïdale des pores de cette phase (Figure III. 4-C). À l'inverse, la résonance attribuée à la forme ouverte (-lp) ne possède pas d'anisotropie de déplacement chimique car l'ouverture des canaux de cette phase a une forme carrée (Figure III. 4-B). L'évolution du MIL-53(Al) chargé en xénon en fonction de la température, a été sondée grâce à l'acquisition des spectres statiques

en RMN ^{129}Xe entre 327 et 237 K. Ces spectres sont enregistrés après 10 min à la température de consigne afin que l'échantillon puisse se mettre à l'équilibre thermique. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III. 19.

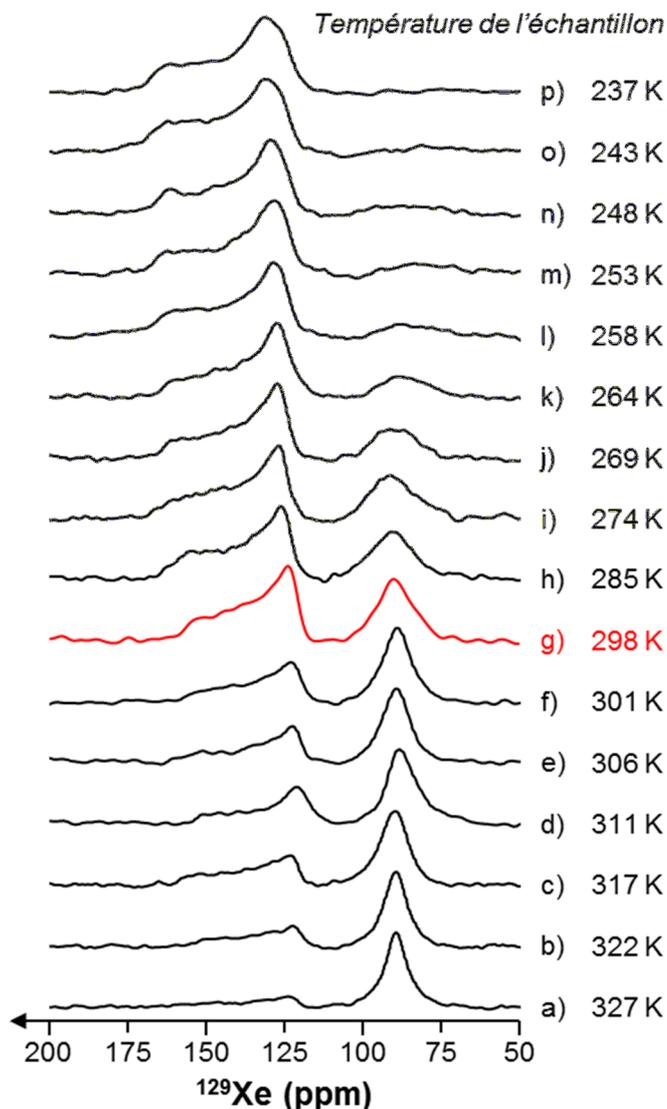


Figure III. 19- Spectres RMN ^{129}Xe obtenus par excitation directe en fonction de la température du MIL-53(Al) chargé en xénon dans les conditions statiques. La température de l'échantillon est stabilisée pendant 10 min avant l'acquisition des spectres. Le spectre enregistré à $T_{\text{amb}}(\text{g})$ est en rouge. Les spectres (h-p) ont été enregistrés en diminuant la température de l'échantillon, alors que les spectres (a-f) ont été enregistrés en augmentant la température. $B_0 = 9,4 \text{ T}$, $\tau_{\text{RD}} = 5 \text{ s}$, $\text{NS} = 512$, $t_{\text{exp}} = 43 \text{ min}$ par spectre.

Lorsque la température diminue de 301 à 237 K, l'intensité du site $-lp$ diminue et disparaît presque totalement à 237 K. Cette variation d'intensité indique la conversion de la forme ouverte $-lp$ du MIL-53 en forme fermée $-np$ lors du refroidissement de l'échantillon. Inversement, lorsque la température augmente de 301 à 327 K, l'intensité du site $-np$ diminue, alors que celle du site $-lp$ augmente. La déconvolution de chaque spectre permet de mieux comprendre l'évolution des fractions de xénon adsorbées dans les formes ouverte

(-lp) et fermée (-np) du MIL-53(Al) en fonction de la température (Figure III. 20). Les barres d'erreur sur la fraction ont été calculées à partir de l'équation ci-dessous :

$$\Delta\%i = \%np \times \%lp \left[\frac{\Delta I I(np)}{I I(np)} + \frac{\Delta I I(lp)}{I I(lp)} \right] \quad (\text{Eq III. 4})$$

où $\Delta\%i$ est l'incertitude sur la fraction du site considéré (-np ou -lp), $\%np$ et $\%lp$, respectivement, les fractions des sites -np et -lp. Les fractions $\frac{\Delta I I(np)}{I I(np)}$ et $\frac{\Delta I I(lp)}{I I(lp)}$ correspondent, respectivement, à l'inverse des rapports S/B des sites -np et -lp.

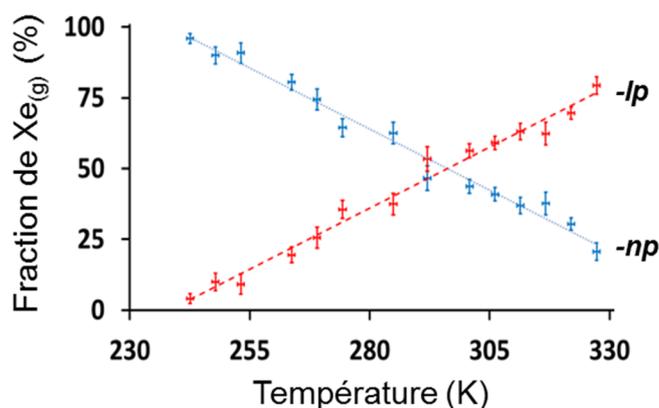


Figure III. 20- Évolution des fractions molaires de xénon adsorbées dans la forme -np (bleu) et -lp (rouge) du MIL-53(Al) chargé en xénon gazeux en fonction de la température. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la simulation des spectres RMN ^{129}Xe enregistrés en condition statique de la Figure III. 19. Les barres d'erreurs ont été calculées à partir de l'équation (Eq III. 4) pour les fractions molaires et l'erreur sur la température a été estimée à 0,7 K.

Ces résultats montrent la coexistence des deux phases à une température et une pression données, alors que la présence d'une seule forme du MIL-53(Al) est thermodynamiquement favorisée d'après le diagramme de phases proposé par Boutin *et al.*²¹ Cette différence a déjà été observée¹² et peut être expliquée par un phénomène cinétique associé à l'adsorption du xénon dans le MOF. Dans un premier temps, le xénon est en équilibre avec la surface des particules du MIL-53(Al), et la diffusion du xénon à travers cette première couche est supposée lente. C'est pourquoi le centre des particules peut se trouver en dehors de leur état d'équilibre thermodynamique.^{10,22} Ce type de phénomène permet de comprendre l'hystérésis observée lors de l'adsorption et la désorption du MIL-53(Al).⁸ Ce comportement n'est pas pris en compte dans le modèle thermodynamique osmotique qui suppose un système homogène dans un état d'équilibre complet.²¹

L'évolution des déplacements chimiques isotropes du xénon contenu dans les formes ouverte (-lp) et fermée (-np) du MIL-53(Al) est indiquée sur la Figure III. 21. Le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) du ^{129}Xe contenu dans la forme -np augmente lorsque la température de l'échantillon diminue. Ce type de variation à basse température a déjà été observé et provient (i) des interactions entre les atomes de xénon et la surface des pores et

(ii) des interactions Xe-Xe au sein des pores.^{8,20,23} Dans un système scellé, la quantité de xénon présent dans l'échantillon est constante : les interactions Xe-Xe varient très peu et ne devraient pas faire évoluer le déplacement chimique en fonction de la température. A *contrario*, le temps de résidence des atomes de xénon à la surface du matériau augmente lorsque la température diminue à cause de la diminution de la mobilité du xénon. Ainsi, l'interaction atome de xénon/surface des pores est responsable de l'augmentation du déplacement chimique isotrope du ^{129}Xe contenu dans la forme fermée (-*np*) du MIL-53(Al) lors de son refroidissement. Ce décalage est généralement d'autant plus prononcé que le xénon se trouve dans des pores de petites tailles puisque le temps de résidence du xénon sera d'autant plus important. Ce type d'évolution n'est pas observé pour le δ_{iso} du ^{129}Xe dans le MIL-53(Al)-*lp* qui diminue légèrement avec la température. Cette observation peut s'expliquer par un échange relativement lent entre le xénon contenu dans les canaux de la forme fermée (-*np*) et de la forme ouverte (-*lp*) du MIL-53(Al). Une étude plus approfondie de l'échange de xénon est alors envisagée.

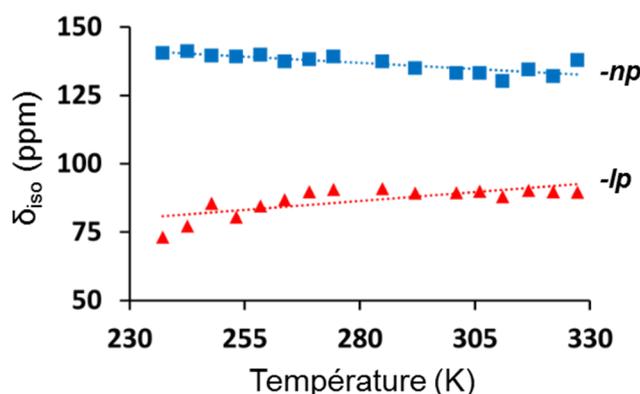


Figure III. 21- Evolution du déplacement chimique isotrope du ^{129}Xe , adsorbé dans les formes fermée (-*np*, carrés bleus) et ouverte (-*lp*, triangles rouges) du MIL-53(Al) en fonction de la température. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la déconvolution réalisée avec *DMfit*¹⁷ des spectres RMN ^{129}Xe enregistrés en conditions statiques et présentés dans la Figure III. 19.

5.2. RMN 1D ^{129}Xe MAS en fonction de la température

Afin d'améliorer la résolution des spectres RMN 1D ^{129}Xe , la rotation à l'angle magique (MAS) a été employée. Cette partie a été réalisée en collaboration avec Frédéric Blanc de l'Université de Liverpool. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4$ T grâce à une sonde HXY 4 mm Bruker spécialement conçue pour la rotation à l'angle magique à basse température. Un évaporateur d'azote liquide permet de produire un flux d'azote gazeux très froid afin de refroidir l'échantillon. La rotation du rotor est assurée, indépendamment, par un deuxième flux d'azote gazeux sec à température ambiante et provenant d'un second évaporateur à azote liquide. La pureté du flux de gaz permettant la rotation est ainsi très élevée et ne contient pas d'humidité, ce qui empêche la formation de glace lors des expériences MAS à basse température. La vitesse de rotation est limitée à 8 kHz. Les

spectres obtenus en excitation directe du ^{129}Xe et en fonction de la température de l'échantillon sont regroupés dans la Figure III. 22-A.

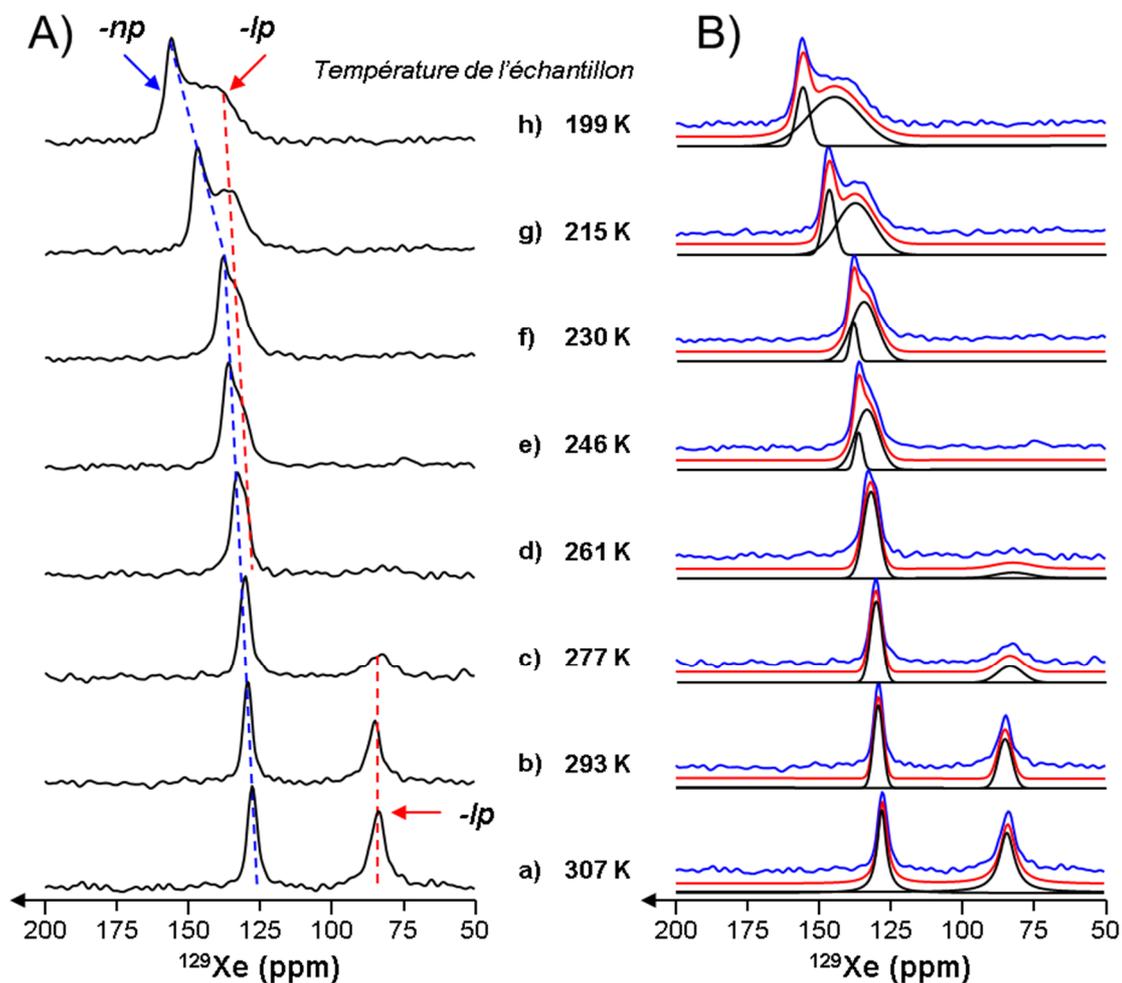


Figure III. 22- A) Evolution du spectre RMN ^{129}Xe MAS en fonction de la température sur le MIL-53(Al) chargé en xénon. La température de l'échantillon est stabilisée pendant 10 min avant l'acquisition du spectre. Le spectre (a) est enregistré à 307 K. Les spectres (b - h) ont été enregistrés en diminuant la température de l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4$ T avec $\nu_R = 8$ kHz, $\tau_{RD} = 5$ s et $NS = 512$, $t_{exp} = 43$ min par spectre. B) Déconvolution des spectres RMN ^{129}Xe MAS en fonction de la température sur le MIL-53(Al) chargé en xénon réalisée avec *DMfit*.¹⁷ Le spectre expérimental est représenté en bleu. La simulation est représentée en rouge avec les contributions individuelles en noir.

Le spectre RMN obtenu en observation directe du ^{129}Xe 1D à 307 K sur le MIL-53(Al) chargé en xénon présente deux résonances à 128 et 90 ppm, attribuées respectivement au xénon présent dans les formes fermée (-np) et ouverte (-lp) du MOF (Figure III. 22-a). Comme attendu, les signaux sont plus fins que ceux observés dans le spectre statique à une température équivalente (298 K - Figure III. 19-g). Tout particulièrement, le site -np ne présente plus sa forte anisotropie de déplacement chimique, car celle-ci est moyennée efficacement par la rotation à l'angle magique. L'intensité du signal -lp résonant autour de 90 ppm diminue avec le refroidissement de l'échantillon et disparaît lorsque la température est inférieure à 246 K, en accord avec les résultats obtenus en statique. De plus, la résolution

est telle qu'elle permet d'observer pour des températures inférieures à 261 K, une superposition de deux signaux. Ces derniers sont attribuées respectivement aux formes $-np$ et $-lp$ du MIL-53(Al) pour les sites le plus et le moins déblindés. A 199 K, ces deux sites présentent un écart maximum de δ_{iso} de 11 ppm (les sites $-np$ et $-lp$ ont un déplacement chimique de 155 et 144 ppm respectivement).

Ce nouveau site $-lp$ provient de la transformation inverse de la forme fermée ($-np$) du MIL-53(Al) en forme ouverte ($-lp$). Ce phénomène est en accord avec le diagramme de phases publié par Boutin *et al.*²¹ qui indique que le MIL-53(Al)- np chargé en xénon présente une transition de phase $-np \rightarrow -lp$ à basse température (Figure III. 23).

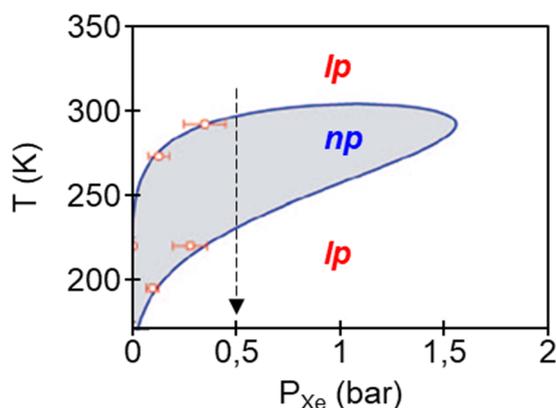


Figure III. 23- Reproduction du diagramme de phase du MIL-53(Al) chargé en xénon en fonction de la température (en K) et de la pression de xénon (P_{Xe} en bar) proposé par Boutin *et al.*²¹ La ligne bleue continue a été obtenue à partir d'un modèle thermodynamique. La flèche noire en pointillé correspond à la pression de chargement utilisé pendant ce chapitre (0,5 bar) et indique alors les différentes transitions rencontrées en fonction de la température à pression constante.

De plus, l'important déplacement chimique de cette phase par rapport à la forme $-lp$ haute température suggère une augmentation du nombre d'atomes de xénon contenue dans les pores de cette forme. Ce signal n'est pas observé en RMN statique car il est masqué par le signal du site $-np$. La déconvolution des spectres RMN ^{129}Xe MAS en fonction de la température du MIL-53(Al) chargé en xénon est présentée dans les Figure III. 22-B et l'évolution des déplacements δ_{iso} en fonction de la température est présentée dans la Figure III. 24.

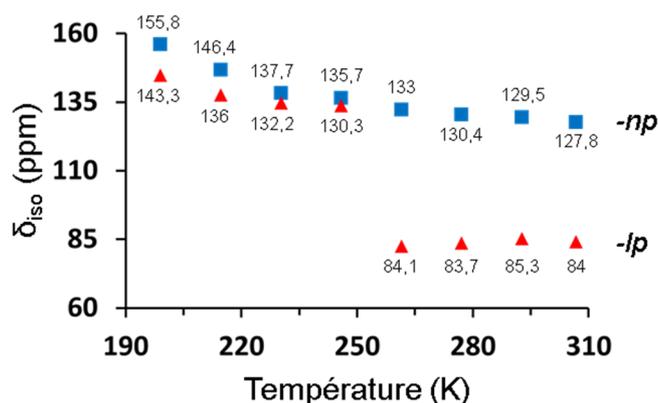


Figure III. 24- Evolution du déplacement chimique isotope ^{129}Xe , adsorbé dans les formes fermée (-np, carrés bleus) et ouverte (-lp, triangles rouges) du MIL-53(Al) en fonction de la température. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la déconvolution, réalisée avec *DMfit*,¹⁷ des spectres RMN ^{129}Xe enregistrés en MAS à $\nu_R = 8 \text{ kHz}$ et présentés dans la Figure III. 22. La valeur du déplacement chimique isotope est indiquée sur la figure pour chaque point.

Les deux sites présentent un comportement similaire, à savoir, une augmentation du déplacement chimique isotope lors du refroidissement du système. Cette tendance est d'autant plus prononcée que la température du système diminue. Ces observations sont en accord avec une diminution de la mobilité du xénon au sein des pores du MIL-53(Al), qui conduit à un accroissement des interactions entre le xénon et les parois des pores. Ici, le gain en résolution, grâce à la rotation à l'angle magique, permet de mettre en évidence ce comportement qui n'était pas distingué, dans les résultats de la RMN ^{129}Xe en condition statique, dû à la forte anisotropie de déplacement chimique du site -np.

6. Phénomènes dynamiques dans le MIL-53(Al)

L'ensemble des informations obtenues, jusqu'à maintenant, à partir de la RMN 1D ^{129}Xe statique ou MAS, permet de suivre la transition entre les phases -np et -lp, mais n'informe que très peu concernant les phénomènes dynamiques soupçonnés dans ce matériau. Afin de s'intéresser à ces derniers, la dynamique du xénon-129 dans les formes ouverte et fermée du MIL-53(Al) a été étudiées par différentes techniques RMN.

6.1. Expériences RMN de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$

Afin d'étudier la mobilité du xénon dans les formes ouverte et fermée du MIL-53(Al), la possibilité d'un transfert d'aimantation impliquant le ^{129}Xe a été étudiée par une expérience de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ en rotation à l'angle magique (CPMAS). Ce type de transfert de polarisation vers le xénon-129 a déjà été reporté dans la littérature, mais uniquement dans des matériaux de types clathrates ou bien de polymères.²⁴⁻²⁶ Les spectres 1D CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ du MIL-53(Al) chargé en xénon obtenus entre 230 et 199 K sont représentés dans la Figure III. 25.

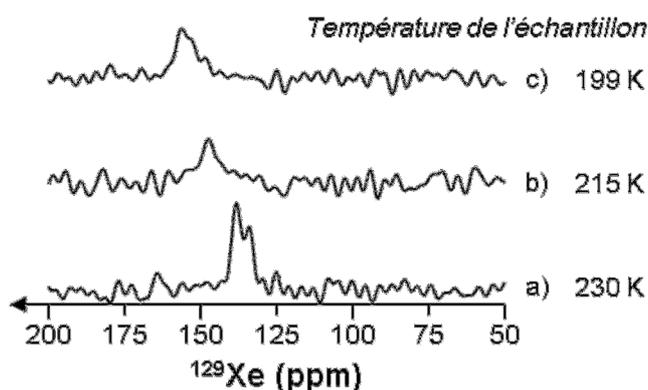


Figure III. 25- Spectres CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ du MIL-53(Al) chargé en xénon et enregistrés à (a) 230 K, (b) 215 K et (c) 199 K. La température est stabilisée pendant 10min avant l'enregistrement du spectre à $B_0 = 9,4 \text{ T}$, $\nu_R = 8 \text{ kHz}$, $\tau_{RD} = 3 \text{ s}$, $NS = 800$, $\tau_{CP} = 8 \text{ ms}$ et $t_{exp} = 40 \text{ min}$ par spectre. Un découplage SPINAL-64²⁷ est appliqué sur le canal ^1H pendant l'acquisition.

Ces spectres présentent une seule résonance dont les déplacements chimiques isotropes correspondent aux valeurs observées pour la forme fermée ($-np$) du MIL-53(Al). L'absence de signal attribué à la forme $-lp$ indique une mobilité plus élevée du xénon dans cette phase. Le mouvement du xénon dans les canaux du MIL-53(Al) a pour effet de moyenniser le couplage dipolaire $^1\text{H}-^{129}\text{Xe}$ et empêche donc un transfert efficace entre les protons de la structure et le xénon présent dans la forme $-lp$. De plus, lorsque la température diminue, l'augmentation du δ_{iso} du site $-np$, déjà observé précédemment (Figure III. 24) est confirmé.

L'intensité du signal du site $-np$ est maximale après 8 à 10 ms de temps de contact en polarisation croisée à 153 K en condition statique (Figure III. 26), alors que les temps de contacts typiques (τ_{CP}) sont de 2 ms pour le transfert de polarisation entre des protons de surface et du xénon adsorbé en l'absence de mouvement de ce dernier (obtenue à 10 K). Dès que la température du système augmente (90 K), le temps de contact nécessaire afin d'obtenir un transfert maximal augmente à 8-10 ms, résultant d'une augmentation de la mobilité du xénon.²⁸ Ainsi, le long temps de contact ($\tau_{CP} = 8 \text{ ms}$) nécessaire à l'obtention d'une CP efficace, indique que les atomes de xénon adsorbés dans les canaux du MIL-53(Al)- np présentent toujours une mobilité significative à 199 K.

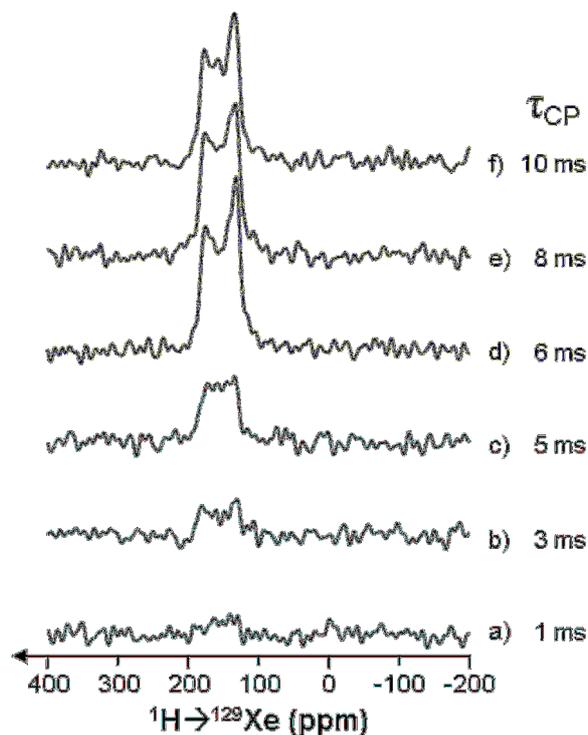


Figure III. 26- Spectres RMN CP $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ statique de la forme $-np$ du MIL-53(Al) chargé en xénon et enregistré à 153 K, $B_0 = 9,4$ T, $\tau_{\text{RD}} = 3$ s, NS = 1024, $t_{\text{exp}} = 52$ min par spectre. Un découplage ^1H SPINAL-64²⁷ est appliqué pendant l'acquisition. Les temps de contacts τ_{CP} varient de 1 à 10 ms : (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 6, (e) 8 et (f) 10 ms.

6.2. Mise en évidence d'un échange chimique du xénon entre les formes $-np$ et $-lp$ du MIL-53(Al)

6.2.1. RMN 2D EXSY : mise en évidence d'un échange chimique

Comme précisé dans le chapitre I, la séquence d'impulsion EXSY permet de mettre en évidence des échanges entre différents sites. Bien qu'il s'agisse d'une technique relativement longue, puisqu'elle nécessite l'acquisition de multiples spectres à deux dimensions avec différents temps de mélanges (τ_{mix}), elle a déjà été utilisée dans les MOF contenant du xénon-129.²³ Les mesures 2D EXSY ont été réalisées à température ambiante et en rotation à l'angle magique ($\nu_{\text{R}} = 10$ kHz), afin d'améliorer la résolution des spectres obtenus. Différents temps de mélanges (τ_{mix}) ont été enregistrés, les résultats obtenus à 5 μs , 0,5 ms, 5 ms, 50 ms 0,4 s et 1 s sont présentés dans la Figure III. 27.

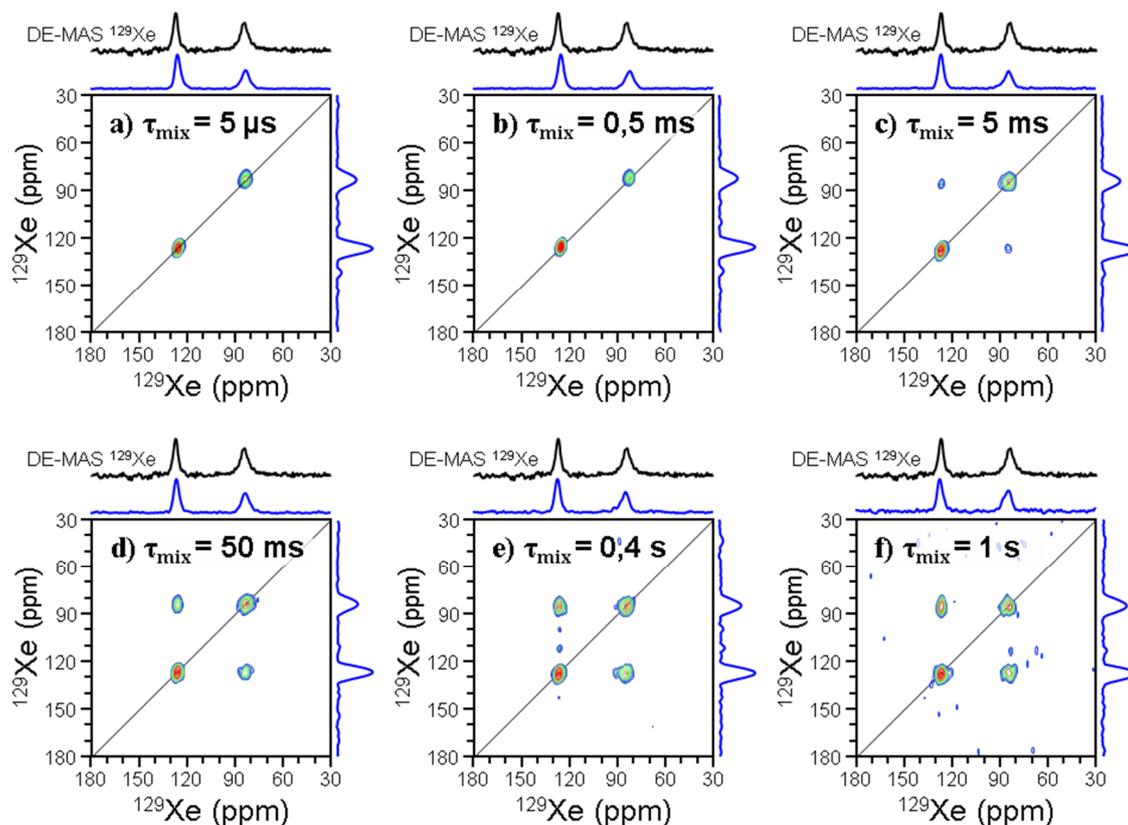


Figure III. 27- Evolution des spectres RMN 2D EXSY ^{129}Xe du MIL-53(Al) chargé en xénon en fonction du temps de mélange τ_{mix} : (a) 5 μs , (b) 0,5 ms, (c) 5 ms, (d) 50 ms, (e) 0,4 s et (f) 1 s. Chaque expérience 2D a été enregistrés à T_{amb} et $B_0 = 9,4 \text{ T}$, $\nu_R = 10 \text{ kHz}$, $NS = 512$, $\tau_{RD} = 2 \text{ s}$ et 30 incréments de t_1 (espacés de 50 μs). Une pré-saturation ^1H a été utilisée et se compose d'une série de 20 impulsions espacées de 20 ms. L'ensemble de ces conditions mène à un temps d'expérience variant entre 10 h 20 min ($\tau_{\text{mix}} = 5 \mu\text{s}$) et 14 h 40 min ($\tau_{\text{mix}} = 1 \text{ s}$).

Comme attendu, les spectres RMN 2D EXSY ^{129}Xe enregistrés avec des temps de mélanges courts ($\tau_{\text{mix}} = 5 \mu\text{s}$ et 0,5 ms) présentent uniquement des pics diagonaux (Figure III. 27-a et b), ce qui suggère une absence d'échange entre les sites. Lorsque le temps de mélange augmente ($\tau_{\text{mix}} \geq 5 \text{ ms}$), la présence de signaux en dehors de la diagonale indique qu'un échange chimique entre le xénon contenu dans les deux formes du MIL-53(Al) s'est établi (Figure III. 27- c à f). Ainsi, ces résultats démontrent que la mobilité du xénon dans les canaux du MIL-53(Al) entre les formes à une échelle de temps supérieure à une centaine de millisecondes. Une autre possibilité qui peut être envisagée consiste en un changement de la conformation du MIL-53(Al) autour du xénon, provoqué par la température et sans mouvement de celui-ci entre les pores. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser une expérience EXSY sur les sites ^{13}C de la structure. La présence de ce type de dynamique pourrait alors être mis en évidence grâce aux sites des groupements carboxylates ou bien des carbones aromatique CH. De plus, une analyse plus précise des spectres 2D permet la détermination de la constante d'échange à partir des intensités des signaux RMN. Dans le cas d'un échange chimique impliquant deux sites RMN distincts et des spins non couplés, avec des temps de relaxations T_1 et des populations égales, l'intensité

des pics sur et hors de la diagonale d'un spectre 2D EXSY est donnée par les relations suivantes :²⁹

$$I_{diag}(\tau_{mix}) = I_0 [P \exp(-(k_{exch} + R_1)\tau_{mix}) + (1 - P) \exp(-R_1\tau_{mix})] \quad (\text{Eq III. 5})$$

$$I_{cross}(\tau_{mix}) = I_0 [-P \exp(-(k_{exch} + R_1)\tau_{mix}) + P \exp(-R_1\tau_{mix})] \quad (\text{Eq III. 6})$$

où I_0 est l'intensité initiale du pic considéré pour $\tau_{mix} = 0 \mu\text{s}$, $I_{diag}(\tau_{mix})$ et $I_{cross}(\tau_{mix})$, l'intensité respectivement des pics sur et hors de la diagonale pour $\tau_{mix} > 0 \mu\text{s}$. P est la population en xénon-129 des formes $-np$ et $-lp$ en fonction du signal observé. Enfin, $R_1 = 1/T_1$ correspond à la vitesse de relaxation longitudinale qui est considérée identique pour chacun des sites xénon considérés. L'intensité des quatre sites RMN présents dans les spectres 2D EXSY enregistrés pour des temps de mélanges compris entre $5 \mu\text{s}$ et 1 s est reportée dans la Figure III. 28.

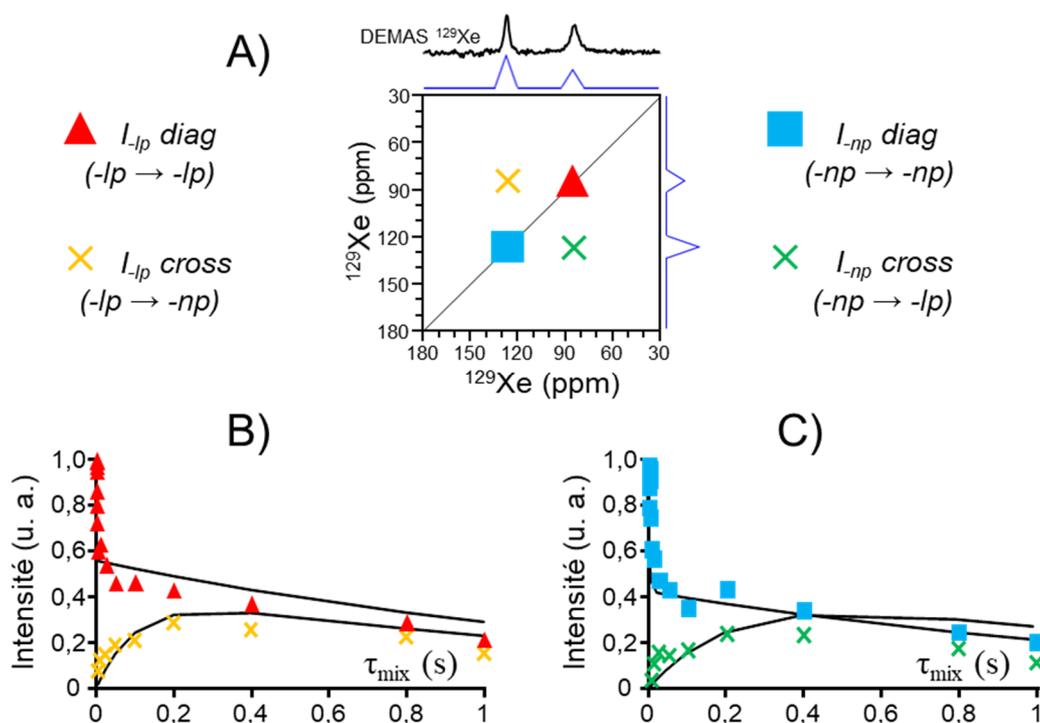


Figure III. 28- A) Notations des signaux RMN dans le spectre 2D EXSY ^{129}Xe . B) Evolution de l'intensité expérimentale du pic diagonal $-lp$ ($I_{-lp} \text{ diag}$, triangles rouges) et du pic de corrélation correspondant à la transformation de $-lp$ en $-np$ ($I_{-lp} \text{ cross}$, croix jaunes) en fonction de τ_{mix} . C) Evolution de l'intensité expérimentale du site diagonal $-np$ ($I_{-np} \text{ diag}$, carrés bleus) et du pic de corrélation correspondant à la transformation de $-np$ en $-lp$ ($I_{-np} \text{ cross}$, croix vertes) en fonction de τ_{mix} . Les courbes noires des graphiques B) et C) représentent l'ajustement des courbes aux équations (Eq III. 5) et (Eq III. 6).

L'évolution des intensités en fonction du temps de mélange et la modélisation réalisée à partir des équations (Eq III. 5) et (Eq III. 6), donnent une vitesse d'échange du xénon entre les formes ouverte et fermée du MIL-53(Al) k_{exch} d'environ 20 s^{-1} . Cependant, cette modélisation dévie significativement des points expérimentaux. Cette déviation est provoquée par différentes sources d'erreur, notamment un bruit important en t_1 , visible à

$\tau_{\text{mix}} = 0,4 \text{ s}$ (Figure III. 27-e).^{30,31} Néanmoins, la vitesse d'échange $k_{\text{exch}} = 20 \text{ s}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature concernant l'échange du xénon entre les pores des particules de zéolites NaX et NaY³² ou bien dans un MOF à base de zinc (IRMOF-8).²³

6.2.2. Inversion sélective : détermination de la constante d'échange

Afin d'obtenir une mesure plus précise de la vitesse d'échange du xénon contenu dans le MIL-53(Al), la méthode de l'inversion sélective (SIR = *Selective Inversion Recovery*) a été employée (voir chapitre I).

La mesure des T_1 des sites RMN ^{129}Xe du MIL-53(Al) chargé en xénon a été réalisée à température ambiante par une expérience d'inversion-récupération (IR) et les résultats sont présentés dans la Figure III. 29. Les résultats obtenus ont permis de déterminer, à l'aide du logiciel CIFIT,^{33,34} des valeurs de temps de relaxation T_1 très proches pour les deux sites RMN ^{129}Xe , à savoir $T_1(-np) = 1,5239 \text{ s}$ et $T_1(-lp) = 1,5380 \text{ s}$.

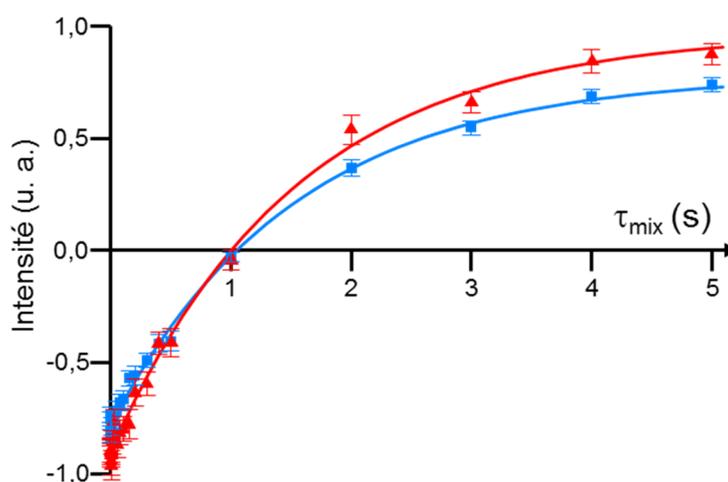


Figure III. 29- Mesure des temps de relaxation du xénon-129 contenu dans la forme fermée (-np) et forme ouverte (-lp) du MIL-53(Al). Le temps (τ_{mix}) entre l'impulsion π et $\pi/2$, a été incrémenté de $10 \mu\text{s}$ à 5 s et les spectres ont été enregistrés à T_{amb} et $B_0 = 9,4 \text{ T}$, $\nu_R = 10 \text{ kHz}$, $\text{NS} = 512$, $\tau_{\text{RD}} = 10 \text{ s}$, soit une durée d'expérience totale $t_{\text{exp}} = 32 \text{ h}$ et 16 min . Les intensités expérimentales sont représentées par des symboles (-np carrés bleus et -lp triangles rouges), alors que les meilleures modélisations obtenues avec le logiciel CIFIT^{33,34} sont représentées à l'aide de traits pleins (bleu pour -np et rouge pour -lp). Les barres d'erreurs sont obtenues à partir d'une déviation standard du rapport signal sur bruit.

Dans le cas du MIL-53(Al) chargé en xénon, l'inversion sélective du site RMN ^{129}Xe de la forme fermée ($-np$) et de la forme ouverte ($-lp$) a été réalisée au moyen d'une impulsion π Gaussienne. Le profil d'aimantation résultant de l'application de cette impulsion π Gaussienne sur les sites $-lp$ et $-np$ du MIL-53(Al) est présenté dans la Figure III. 30.

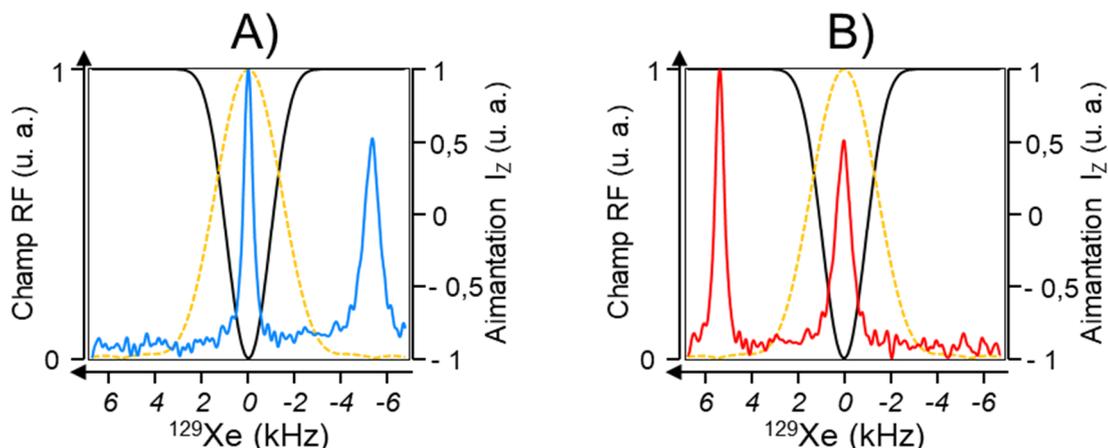


Figure III. 30- Champ radiofréquence (pointillés jaunes) en fonction de la fréquence pour une impulsion π ayant une enveloppe gaussienne pour les sites RMN du ^{129}Xe contenu dans les formes A) fermée ($-np$, spectre en bleu) et B) ouverte ($-lp$, spectre en rouge) du MIL-53(Al) chargé en xénon. L'intensité et le signe de l'aimantation I_z , résultante après l'application de l'impulsion π Gaussienne sur le site à inverser, sont représentés en noir pour A) le site $-np$ et B) le site $-lp$. L'amplitude radiofréquence (RF) de l'impulsion π Gaussienne est de $\nu_{RF} = 1,6$ kHz, avec une largeur à mi-hauteur de 6 kHz, dure 585 μs et son amplitude est tronquée à 5 % de sa valeur maximale.

Il apparaît sur la Figure III. 30 que l'inversion sélective est plus efficace sur le site $-np$ que sur le site $-lp$, car le site $-np$ présente une largeur de raie plus fine que le site $-lp$. Afin de mesurer la vitesse d'échange à partir de la SIR, les mêmes conditions expérimentales que pour l'expérience IR ont été employées. Les résultats de l'inversion sélective réalisée sur le site $-np$ sont présentés dans la Figure III. 31.

L'échange entre les signaux ^{129}Xe des deux formes du MIL-53(Al) provoque (i) une rapide diminution du signal du site $-lp$, ainsi (ii) qu'une augmentation du signal du site $-np$ pour des temps τ_{mix} court ($\tau_{\text{mix}} < 0,2$ s). La modélisation des valeurs expérimentales obtenues dans le cas de l'expérience SIR et des temps de relaxation de chaque site déterminés dans l'expérience d'inversion-récupération, à l'aide du logiciel CIFIT,^{33,34} permettent d'obtenir une vitesse d'échange du xénon $k_{\text{exch}} = 43 \pm 6$ s⁻¹. Cette valeur s'accorde raisonnablement avec la valeur obtenue à partir de la mesure utilisant les spectres 2D EXSY ^{129}Xe .

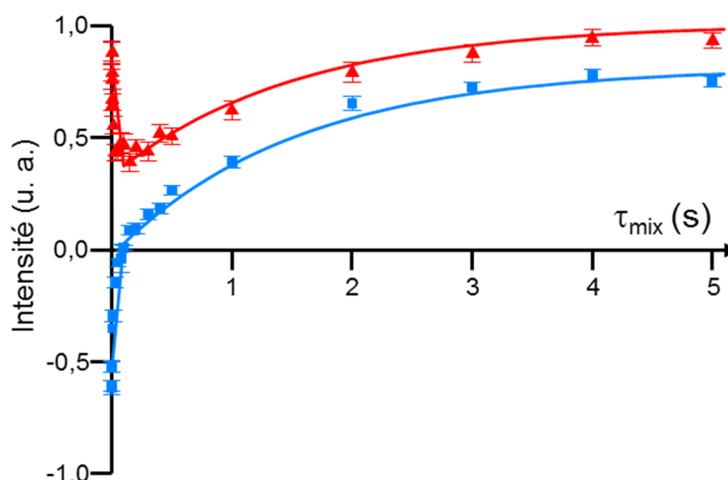


Figure III. 31- Intensités des pics en fonction du temps mélange dans l'expérience d'inversion sélective (SIR) du site RMN ^{129}Xe correspondant à la forme fermée $-np$ du MIL-53(Al) chargé en xénon. L'inversion sélective du site $-np$ est décrite dans la légende de la Figure III. 30. L'évolution du temps de mélange (τ_{mix}), entre l'impulsion sélective π Gaussienne et $\pi/2$, a été réalisée dans l'intervalle $10 \mu\text{s}$ à 5s et les spectres ont été enregistrés à T_{amb} et $B_0 = 9,4 \text{T}$, $\nu_R = 10 \text{kHz}$, $NS = 512$, $\tau_{\text{RD}} = 10 \text{s}$, $t_{\text{exp}} = 32 \text{h } 16 \text{min}$. Les intensités expérimentales sont représentées par des symboles ($-np$ carrés bleus et $-lp$ triangles rouges) alors que les meilleures modélisations obtenues avec le logiciel CIFIT^{33,34} sont représentées à l'aide de traits pleins (bleu pour $-np$ et rouge pour $-lp$). Les barres d'erreurs sont obtenues à partir d'une déviation standard du rapport signal sur bruit.

7. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'apporter un nouveau regard sur le phénomène de respiration du MIL-53(Al) par RMN des solides *via* la cristallographie RMN, en utilisant des techniques innovantes telles que l'expérience SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ ou la RMN ^{129}Xe .

Dans un premier temps, la méthode SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ a été validée pour distinguer les formes ouverte ($-lp$) et fermée ($-np$) du MIL-53(Al). Ainsi une nouvelle technique est démontrée pour suivre la respiration du matériau. La difficulté majeure d'utilisation de cette expérience dans le cas de la paire de spins ^{27}Al - ^{13}C vient des fréquences de Larmor très proches de ces noyaux. Ainsi la mesure de distance entre ces deux noyaux a été possible grâce à l'emploi d'un séparateur de fréquences qui permet l'accord simultané des sondes conventionnelles à des noyaux de fréquences voisines. Les données expérimentales SFAM-RESPDOR, obtenues sur les signaux du ligand BDC des formes $-as$, $-np$ et $-lp$ du MIL-53(Al), présentent un bon accord avec les simulations de dynamique de spins réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON. Ces résultats confirment ainsi les structures cristallographiques de ces phases. De plus, dans le cas de la forme MIL-53(Al)- as , la comparaison entre l'évolution de la fraction SFAM-RESPDOR en fonction de la durée de recouplage obtenue expérimentalement et par différentes simulations SIMPSON, a permis d'obtenir une estimation de la distance moyenne entre les carbones aromatiques CH de l'acide téréphtalique libre piégé dans la porosité du MOF et

les chaînes d'aluminium de la charpente. Cette distance de $5,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ est impossible à mesurer par d'autres méthodes de caractérisation.

Dans un second temps, les phénomènes dynamiques mis en jeu lors de la respiration ont été étudiés par RMN du xénon-129. Notamment, la transition de phase $np \leftrightarrow lp$ entre les formes fermée et ouverte du MIL-53(Al) chargé en xénon a été étudiée en fonction de la température. Les résultats obtenus en RMN ^{129}Xe statique et en MAS ont montré que lorsque la température diminue, la quantité de phase $-lp$ diminue également. A 237 K, la forme ouverte a ainsi complètement disparue. Lorsque la température est inférieure à 230 K, la phase $-lp$ réapparaît avec une quantité de xénon plus importante à l'intérieur des pores. Ce comportement est en accord avec le diagramme de phase²¹ (Figure III. 23) mais n'avait jamais été mis en évidence expérimentalement, jusqu'à maintenant. Contrairement aux données thermodynamiques calculées de la littérature, nos résultats mettent en évidence une coexistence des phases $-np$ et $-lp$ pour la plupart des températures étudiées pendant ce travail. Cette différence s'explique par des phénomènes cinétiques liés à l'adsorption du xénon dans les canaux du MIL-53(Al) qui ne seraient pas pris en compte lors des calculs. De plus, la diminution de la mobilité du xénon à basse température ($T < 230 \text{ K}$) pour le MIL-53(Al)- np a été démontrée grâce à une expérience de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$. Néanmoins, l'important temps de contact nécessaire pour cette expérience (8-10 ms) indique que le xénon présent dans la phase fermée du MOF présente toujours une mobilité significative à 200 K. A l'inverse, l'impossibilité d'obtenir du signal en CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ pour le MIL-53(Al)- lp met en évidence que la mobilité du xénon dans cette forme reste très importante même à 200 K. Ensuite, les expériences 2D EXSY ^{129}Xe ont prouvé la présence d'un échange entre les signaux ^{129}Xe des formes ouverte et fermée du MIL-53(Al) à T_{amb} . La vitesse de cet échange a ensuite été mesurée pour la première fois de façon précise par la méthode de l'inversion sélective (SIR) et une valeur de $k_{\text{exch}} = 43 \pm 6 \text{ s}^{-1}$ a été obtenue.

8. Bibliographie

- (1) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Elkaïm, E.; Vimont, A. XRD and IR Structural Investigations of a Particular Breathing Effect in the MOF-Type Gallium Terephthalate MIL-53(Ga). *Dalt. Trans.* **2009**, 53 (12), 2241.
- (2) Kolokolov, D. I.; Jobic, H.; Stepanov, A. G.; Guillerm, V.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. Dynamics of Benzene Rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) Frameworks Studied by ^2H NMR Spectroscopy. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49 (28), 4791–4794.
- (3) Coudert, F. X.; Ortiz, A. U.; Haigis, V.; Bousquet, D.; Fuchs, A. H.; Ballandras, A.; Weber, G.; Bezverkhyy, I.; Geoffroy, N.; Bellat, J. P.; et al. Water Adsorption in Flexible Gallium-Based MIL-53 Metal-Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (10), 5397–5405.
- (4) Loiseau, T.; Volkringer, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Crystal Chemistry of Aluminium Carboxylates: From Molecular Species towards Porous Infinite Three-Dimensional Networks. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, 18 (12), 1350–1369.
- (5) Yot, P. G.; Vanduyfhuys, L.; Alvarez, E.; Rodriguez, J.; Itié, J.-P.; Fabry, P.; Guillou, N.; Devic, T.; Beurroies, I.; Llewellyn, P. L.; et al. Mechanical Energy Storage Performance of an Aluminum Fumarate Metal-organic Framework. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (1), 446–450.
- (6) Beurroies, I.; Boulhout, M.; Llewellyn, P. L.; Kuchta, B.; Férey, G.; Serre, C.; Denoyel, R. Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49 (41), 7526–7529.
- (7) Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-Ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (38), 12808–12814.
- (8) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, 10 (6), 1373–1382.
- (9) Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. a.; Balas, F.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (21), 6774–6780.
- (10) Liu, Y.; Her, J.-H.; Dailly, A.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Neumann, D. A.; Brown, C. M. Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (35), 11813–11818.
- (11) Guillou, N.; Millange, F.; Walton, R. I. Rapid and Reversible Formation of a Crystalline Hydrate of a Metal-Organic Framework Containing a Tube of Hydrogen-Bonded Water. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (2), 713–715.
- (12) Springuel-Huet, M.-A.; Nossov, A.; Adem, Z.; Guenneau, F.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Gédéon, A. ^{129}Xe NMR Study of the Framework Flexibility of the Porous Hybrid MIL-53(Al). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (33), 11599–11607.
- (13) Ibrahim, B.; Lucier, B. E. G.; Xu, J.; He, P.; Huang, Y. Investigating Adsorption of Organic Compounds in Metal-Organic Framework MIL-53. *Can. J. Chem.* **2015**, 93 (9), 960–969.
- (14) Liu, J.; Zhang, F.; Zou, X.; Yu, G.; Zhao, N.; Fan, S.; Zhu, G. Environmentally Friendly Synthesis of Highly Hydrophobic and Stable MIL-53 MOF Nanomaterials. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (67), 7430.

- (15) Jiang, Y.; Huang, J.; Marx, S.; Kleist, W.; Hunger, M.; Baiker, A. Effect of Dehydration on the Local Structure of Framework Aluminum Atoms in Mixed Linker MIL-53(Al) Materials Studied by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (19), 2886–2890.
- (16) Lieder, C.; Opelt, S.; Dyballa, M.; Henning, H.; Klemm, E.; Hunger, M. Adsorbate Effect on Al₄(OH)₂ Centers in the Metal–Organic Framework MIL-53 Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (39), 16596–16602.
- (17) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (1), 70–76.
- (18) Demarquay, J.; Fraissard, J. ¹²⁹Xe NMR of Xenon Adsorbed on Zeolites: Relationship between the Chemical Shift and the Void Space. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136* (3–4), 314–318.
- (19) Hoffmann, H.; Debowski, M.; Müller, P.; Paasch, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Brunner, E. Solid-State NMR Spectroscopy of Metal–Organic Framework Compounds (MOFs). *Materials (Basel)*. **2012**, *5* (12), 2537–2572.
- (20) Bonardet, J.-L.; Fraissard, J.; Gédéon, A.; Springuel-Huet, M.-A. Nuclear Magnetic Resonance of Physisorbed ¹²⁹Xe Used as a Probe to Investigate Porous Solids. *Catal. Rev.* **1999**, *41* (2), 115–225.
- (21) Boutin, A.; Springuel-Huet, M.-A.; Nossov, A.; Gédéon, A.; Loiseau, T.; Volkringer, C.; Férey, G.; Coudert, F.-X.; Fuchs, A. H. Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (44), 8314–8317.
- (22) Triguero, C.; Coudert, F. X.; Boutin, A.; Fuchs, A. H.; Neimark, A. V. Mechanism of Breathing Transitions in Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (16), 2033–2037.
- (23) Ooms, K. J.; Wasylishen, R. E. ¹²⁹Xe NMR Study of Xenon in Iso-Reticular Metal–organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103* (1–3), 341–351.
- (24) Ripmeester, J. A. Nuclear Shielding of Trapped Xenon Obtained by Proton-Enhanced, Magic-Angle Spinning Xenon-129 NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (1), 289–290.
- (25) Lee, F.; Gabe, E.; Tse, J. S.; Ripmeester, J. A. Crystal Structure, CP/MAS ¹²⁹Xe, and ¹³C NMR of Local Ordering in Dianin’s Compound Clathrates. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (18), 6014–6019.
- (26) Mansfeld, M.; Veeman, W. S. ¹H-¹²⁹Xe Double Resonance NMR in a Polymer Blend. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222* (5), 422–424.
- (27) Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *J. Magn. Reson.* **2000**, *142* (1), 97–101.
- (28) Gaede, H. C.; Song, Y. Q.; Taylor, R. E.; Munson, E. J.; Reimer, J. a.; Pines, A. High-Field Cross Polarization NMR from Laser-Polarized Xenon to Surface Nuclei. *Appl. Magn. Reson.* **1995**, *8* (3–4), 373–384.
- (29) Jeener, J.; Meier, B. H.; Bachmann, P.; Ernst, R. R. Investigation of Exchange Processes by Two-dimensional NMR Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71* (11), 4546–4553.
- (30) Willem, R. 2D NMR Applied to Dynamic Stereochemical Problems. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *20* (1), 1–94.
- (31) Orrell, K. G.; Šik, V.; Stephenson, D. Quantitative Investigations of Molecular Stereodynamics by 1D and 2D NMR Methods. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22* (2), 141–208.

- (32) Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. Application of ^{129}Xe 2D-EXSY NMR to Intra- and Interparticle Exchange in Zeolites. *Appl. Magn. Reson.* **1995**, 8 (3–4), 385–399.
- (33) Bain, A. D.; Fletcher, D. A. Selective-Inversion Experiments Applied to Chemical Exchange in Coupled Spin Systems. *Mol. Phys.* **1998**, 95 (6), 1091–1098.
- (34) Bain, A. D. Chemical Exchange in NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2003**, 43 (3–4), 63–103.

Chapitre IV

Etude de la stabilité du HKUST-1 :
effet de la vapeur d'eau et de la température

Chapitre IV - Etude de la stabilité du HKUST-1 : effet de la vapeur d'eau et de la température

1. Introduction : MOF et vapeur d'eau

Malgré le fort potentiel des MOF, leur déploiement à une échelle industrielle reste limité par rapport aux autres matériaux poreux tels que les charbons actifs¹ ou les aluminosilicates (zéolites).^{2,3} Ces derniers bénéficient, par exemple, d'une grande efficacité dans différents procédés industriels, tels que le craquage catalytique des coupes pétrolières pour la production de carburant ou dans le retraitement des eaux usées.^{1,3,4} Ces exemples de procédés impliquent des températures pouvant être élevées (600 à 800 °C)⁵ ainsi qu'une exposition à l'eau (liquide ou vapeur) importante.⁶ La stabilité des zéolites et charbons actifs utilisés dans ces applications doit donc être suffisante pour ne pas altérer leur efficacité.^{1,7} À l'inverse, l'une des limitations majeures des MOF, réside dans leur plus faible stabilité à haute température ainsi qu'en présence d'eau.⁸

La stabilité thermique des MOF dépend principalement du ligand organique de la structure et ce dernier se décompose généralement entre 300 et 400 °C. À l'heure actuelle, les composés UiO-66(Zr)⁹ ou MIL-53(Al)¹⁰ sont très souvent cités comme étant les solides de type MOF les plus stables thermiquement et commencent leur décomposition autour de 500 °C sous air. En revanche, la stabilité des MOF vis-à-vis de l'eau reste plus difficile à prévoir et dépend fortement de l'architecture du matériau.¹¹ En présence d'eau (liquide ou vapeur), le centre métallique s'avère être la partie la plus fragile de la structure du matériau hybride. Les réactions d'hydrolyse affaiblissent les liaisons de coordinations entre le ligand organique et les édifices métalliques. Plusieurs facteurs structuraux ont déjà été identifiés afin de limiter cet effet d'hydrolyse et donc d'améliorer la stabilité des MOF.¹¹ Ainsi, l'acidité de Lewis du métal, la labilité de l'édifice métallique, l'hydrophobicité de la structure ou l'encombrement stérique autour des unités inorganiques apparaissent comme des facteurs prépondérants dans la détermination de la résistance d'un MOF vis-à-vis de l'eau.^{11,12}

L'ensemble des études menées sur la stabilité des composés hybrides poreux en présence d'eau atteste que la communauté scientifique a largement accepté le postulat suivant : la décomposition de la structure est favorisée par des températures élevées et des quantités d'eau importantes.^{11,12} Néanmoins, comme discuté dans le chapitre I, aucun suivi de la stabilité des MOF n'a été réalisé dans le cas de la vapeur d'eau à partir de l'approche proposée par Burtch *et al.*¹²

Ce chapitre a alors pour but de pallier ce manque d'information quant à la stabilité des MOF exposés conjointement à la température et à la vapeur d'eau. Le composé « modèle » choisi est le HKUST-1 qui présente l'avantage d'être décrit dans la littérature. En effet, de

nombreuses études ont déjà été réalisées afin d'établir son comportement et sa stabilité en présence d'eau.¹³⁻¹⁶

Une des difficultés de cette étude est la caractérisation du HKUST-1 par RMN des solides. En effet, ce composé contient des ions Cu(II) dans sa structure. L'effet des espèces paramagnétiques sur les spectres RMN a été détaillé dans le Chapitre I. De façon générale, l'interaction entre les électrons non appariés et les spins nucléaires élargit les signaux RMN et diminue la durée de vie des cohérences.

2. Le HKUST-1

2.1. Description structurale

Le HKUST-1 est un trimésate de cuivre (Cu^{2+}) poreux, aussi appelé Cu_3BTC_2 (avec BTC = 1,3,5 benzène-tricarboxylate) et de formule chimique $[\text{Cu}_3\text{BTC}_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n, x.\text{H}_2\text{O}$.¹⁷ Sa structure est formée par l'assemblage d'un dimère de cuivre de type roue à aubes (*paddle-wheel*) avec le ligand trimésate (Figure IV. 1-A). Dans ce motif, le cuivre est situé au centre d'un carré qui constitue la base d'une pyramide dont le sommet est occupé par une molécule d'eau terminale. Les bases carrées de deux pyramides sont alors pontées par les groupements carboxylates du ligand et les molécules d'eau terminales se retrouvent alors de part et d'autre de ces plans carrés parallèles. Sous l'action de la température, ces molécules d'eau terminales peuvent être retirées, conduisant à la formation d'un site insaturé (Figure IV. 1-B). La présence de ce site insaturé explique le comportement hydrophile de la structure du HKUST-1.¹⁸

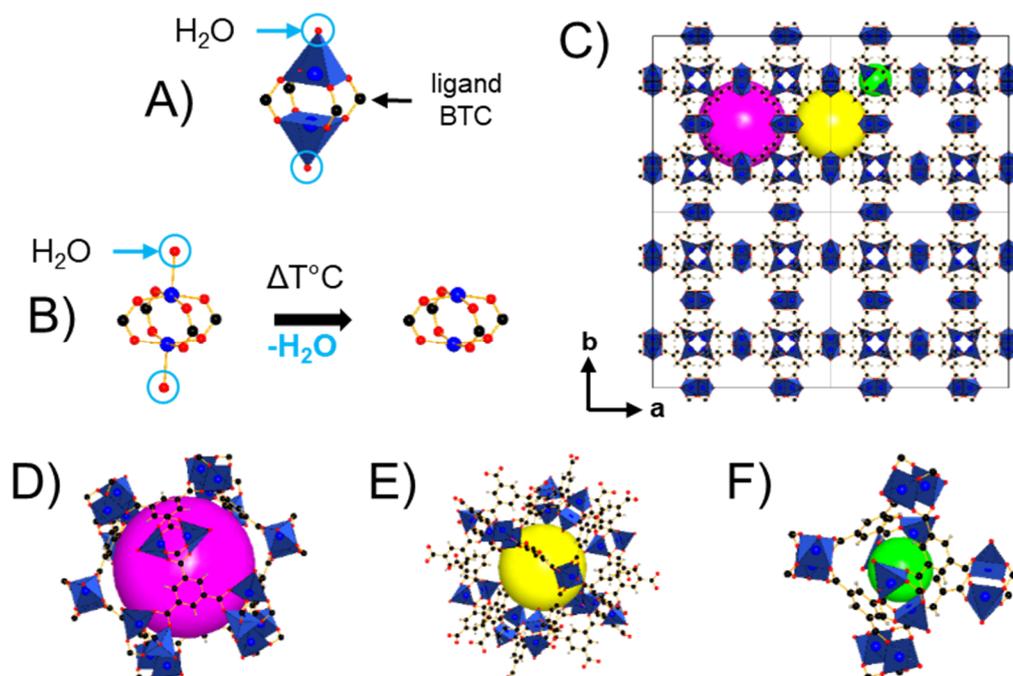


Figure IV. 1- Schéma représentant A) le dimère de cuivre, B) la déshydratation du dimère, C) la structure du HKUST-1, D-F) les trois cavités. Couleurs des atomes : bleu cuivre, noir carbone, rouge oxygène (carboxylate, H₂O terminale), gris hydrogène.

Le HKUST-1 cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ avec le paramètre de maille $a = 26,3034(2) \text{ \AA}$ et un volume de maille $V = 18198,50(4) \text{ \AA}^3$ (Figure IV. 1-C). La porosité du HKUST-1 peut être vue comme l'empilement de trois cavités. Les deux plus grandes présentent des diamètres de 13,2 (en rose sur Figure IV. 1-D) et 11,1 Å (en jaune sur la figure IV.1-E) avec des fenêtres d'un diamètre de 6,9 Å . Le dernier type correspond à des cavités secondaires d'environ 5 Å de diamètre accessible à travers de fenêtres de 4,1 Å de diamètre (Figure IV. 1-F).

2.2. Synthèse

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenu à partir d'une synthèse unique du matériau HKUST-1, dont le protocole s'inspire de celui proposé par Chui *et al.*¹⁷ Sa description complète est donné en annexe.

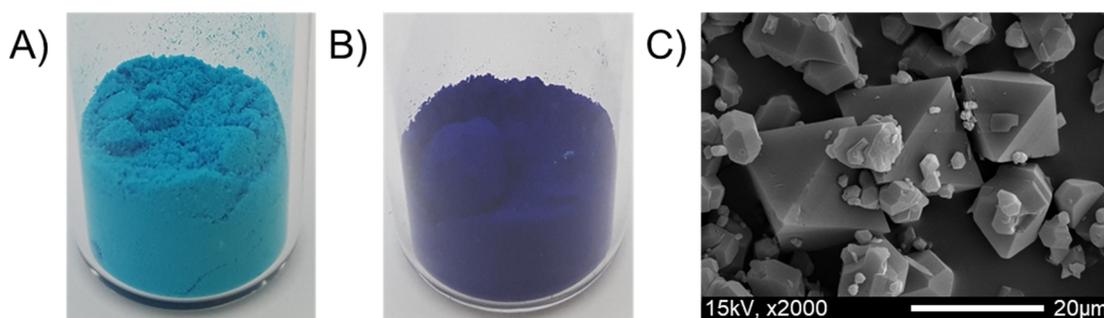


Figure IV. 2- Photo du HKUST-1 A) hydraté et B) déshydraté. C) Cliché MEB.

Dans le cas de la phase anhydre (Figure IV. 2-B), la couleur du matériau est bleu foncé et résulte de la formation de cuivre pentacoordiné au niveau du motif de *paddle-wheel*. L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) indique la bonne cristallinité du solide qui a précipité comme attendu sous forme de cristaux octaédriques d'environ 50 μm pour les plus grands (Figure IV. 2-C).

2.3. Stabilité thermique du HKUST-1

Le suivi du comportement thermique sous air du HKUST-1 a été réalisé par analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodiffraction (DRX-HT). L'ATG présente trois pertes de masse (Figure IV. 3- haut). De la température ambiante à 70 $^{\circ}\text{C}$, une première perte de masse (20 %) est observée. Celle-ci est provoquée par la désorption d'espèces volatiles (H_2O et EtOH principalement) contenues dans les pores du HKUST-1. A partir de 70 et jusqu'à 160 $^{\circ}\text{C}$, une deuxième perte de masse (10 %) intervient et correspond au départ des molécules d'eau terminales liées au cuivre dans le motif de *paddle-wheel* de la structure du HKUST-1. Une dernière perte de masse est observée à partir de 250 $^{\circ}\text{C}$ et se termine à 325 $^{\circ}\text{C}$. Cette dernière est attribuée à la décomposition du ligand trimésate de la structure et conduit à la formation de l'oxyde de cuivre CuO (ténorite).

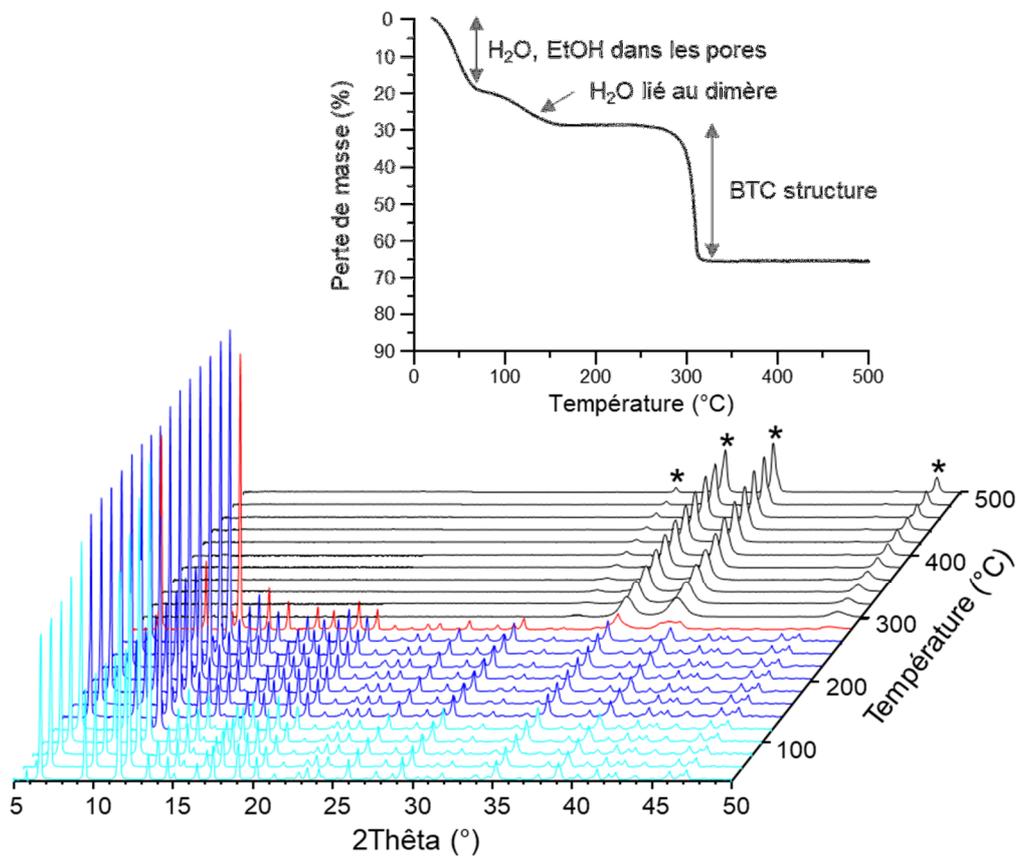


Figure IV. 3- Analyse thermogravimétrique (haut ; 1 °C/min) et DRX-HT sur poudre (2,4 °C/min) sous air du HKUST-1. Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 20 °C après 2 min de stabilisation (pas de 0,02°, 38 min par palier, λ_{Cu}). Les * correspondent aux réflexions de l'oxyde de cuivre CuO (ténorite).

Les observations faites en ATG sont confirmées par le suivi fait en DRX-HT. En effet, jusqu'à 100 °C, la signature du HKUST-1 présente une augmentation de l'intensité des réflexions à 6,7°, 9,5°, 11,6° et 13,4° (2θ) liée à la déshydratation de la structure du HKUST-1 (Figure IV. 3- diffractogrammes bleu clair). De 140 °C à 260 °C, seule la signature du HKUST-1 déshydraté est présente (Figure IV. 3- diffractogrammes bleus). A 280 °C la baisse d'intensité des réflexions ainsi que l'élargissement des pics autour de 35° et 40° (2θ) indiquent un endommagement de la structure. A partir de 300 °C (Figure IV. 3- diffractogrammes noirs), seule la signature de l'oxyde de cuivre ténorite (CuO) est observable et indexée à l'aide d'astérisques (Figure IV. 3- diffractogrammes noirs). Les résultats expérimentaux obtenus dans ce paragraphe démontrent ainsi la stabilité thermique du HKUST-1 jusqu'à 280 °C.

Cette valeur est en accord avec l'intervalle de température rapporté par la littérature pour la stabilité thermique du HKUST-1 (comprise entre 250 et 350 °C).^{17,19} Cependant, comme il a été détaillé dans le chapitre I, cet intervalle doit être considéré avec précaution car plusieurs études indiquent également l'endommagement de la structure dès 70 °C. Cet endommagement est relié à l'état d'hydratation de la structure¹⁴ et conduit à la formation de nouveaux trimésate de cuivre.²⁰

Outre les techniques standards, (DRX, adsorption N₂, IR) l'effet de l'eau sur la structure cristalline du HKUST-1 a été étudié par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS = « *Small-Angle X-ray Scattering* »),²¹ résonance paramagnétique de l'électron (EPR = « *Electron Paramagnetic Resonance* »)²² Étonnamment, très peu d'études par RMN des solides ont été menées pour évaluer la stabilité des MOF en présence d'eau^{16,23} et celles-ci n'ont pas été réalisées avec de la vapeur d'eau.

3. Etude de la stabilité d'un MOF à la vapeur d'eau

Avant de pouvoir étudier le HKUST-1, un banc expérimental a été mis en place grâce à ce travail de thèse. Cette installation doit notamment permettre (i) le chauffage d'une poudre jusqu'à 200°C et (ii) le contact entre cette poudre et un flux contrôlé (débit et fraction volumique) de vapeur d'eau. De plus ce montage doit assurer la récupération du solide traité pour des caractérisations ultérieures, tout en évitant son hydratation par l'air de l'atmosphère.

3.1. Descriptif expérimental

La description détaillée de ce montage expérimental est disponible en annexe. Une photographie de la cellule d'échantillonnage et du montage est visible dans la Figure IV. 4.

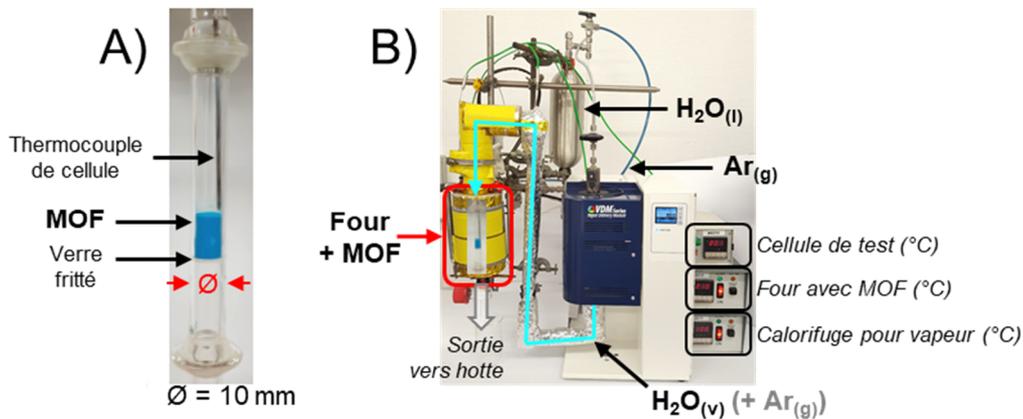


Figure IV. 4- A) Photo de la cellule d'échantillonnage (Ø = 10 mm). B) Photo du montage expérimental. La ligne d'approvisionnement en vapeur est mise en évidence par le tracé bleu turquoise.

Dans ce chapitre, l'unité de débit volumique d'argon sera toujours exprimée en litre normal par heure (L_n.h⁻¹) et est définie dans les conditions normales de température et de pression soit 0 °C et une pression de 1,013 bar. Le flux de vapeur utilisé dans cette étude est obtenu en combinant un débit massique d'eau liquide ($D_m(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ g.h}^{-1}$) et un débit volumique d'argon ($D_v(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n.\text{h}^{-1}$) dans le CEM. L'injection dans le CEM de ces deux débits est réalisée à une pression absolue de 2,5 bar à T_{amb}. Le CEM chauffe alors le mélange à 85 °C afin d'assurer l'évaporation complète du flux d'eau liquide. Une fois cette étape de vaporisation terminée, le flux initial contient une fraction volumique en vapeur d'eau de 29 % dans le mélange (argon et vapeur d'eau). Suite aux pertes de charge importantes présentes dans le CEM, la pression de ce mélange diminue et est d'environ 1,5 bar (pression

absolue) en sortie du CEM. À cette pression, le point de rosée du mélange est de $T_{\text{rosé}} = 78 \text{ °C}$ pour une humidité relative $RH = 99 \%$. Ainsi, si le flux initial se retrouve à une température inférieure ou égale à 78 °C , la vapeur d'eau contenue dans le mélange se condense. C'est donc cette valeur du point de rosée qui limite la température minimale des essais de résistance des MOF à la vapeur d'eau (choisie ici à 80 °C).

L'humidité relative est définie par la relation suivante :

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \times 100 \quad \text{Eq IV. 1}$$

avec p_{H_2O} la pression partielle en vapeur d'eau (considérée comme un gaz parfait) et $p_{H_2O}^*$ la pression de vapeur saturante de l'eau. La pression de vapeur saturante correspond à la pression produite à l'équilibre, entre une surface plane d'eau pure et sa phase vapeur pour une température donnée. Dans cette étude, p_{H_2O} est donnée par la relation suivante :

$$p_{H_2O} = x_{vap} \times p_{tot} = 29,296 \times 150 = 44,526 \text{ kPa} \quad \text{Eq IV. 2}$$

Avec $x_{vap} = 29,296 \%$ la fraction molaire de vapeur d'eau dans le flux initial et $p_{tot} = 150 \text{ kPa} = 1,5 \text{ bar}$ la pression maximale estimée dans la cellule d'échantillonnage.

La valeur de $p_{H_2O}^*$ à la température considérée est disponible dans la littérature²⁴ et il est alors possible de calculer la valeur de RH pour chacune des températures d'exposition du matériau à partir de ces deux relations (Eq IV. 1 et Eq IV. 2). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1- Evolution de l'humidité relative (RH en %) dans la cellule d'échantillonnage en fonction de la température d'exposition du HKUST-1 à la vapeur d'eau.

Température cellule d'échantillonnage (°C)	80	100	150	200
$p_{H_2O}^*$ (kPa) ²⁴	47,4	101,3	475,7	1553,6
RH (%) calculé (à $p_{tot} = 1,5 \text{ bar}$)	92,8	43,4	9,2	2,8

3.2. Conditions d'échantillonnage

Dans le cadre de cette thèse, deux paramètres sont examinés séparément : l'eau et la température. Pour cela, les matériaux employés ont été étudiés dans des conditions sèches ou humides. En condition sèche, le matériau est placé sous flux d'argon sans présence de vapeur d'eau, et seul l'effet de la température est suivi. En condition humide, un flux de vapeur d'eau est ajouté au flux d'argon et permet alors d'obtenir un suivi du matériau subissant l'effet combiné de la vapeur d'eau et de la température (variant de 80 à 200 °C). Enfin, les temps d'exposition à la vapeur d'eau ont été ajustés de 30 min à 24 h en fonction de la stabilité du matériau dans les conditions choisies.

Pour chaque échantillon, la même procédure expérimentale a été suivie et sa description est donnée en annexe. La préparation pour les différentes analyses a été optimisée afin de limiter l'exposition des échantillons à l'air.

4. Caractérisation du composé HKUST-1 initial

Avant de soumettre le HKUST-1 à un flux de vapeur à différentes températures pour évaluer sa stabilité, une caractérisation du matériau initial a été réalisée.

4.1. DRX

La pureté du HKUST-1 initial (n'ayant pas subi de traitement sur le banc) est vérifiée par DRX. Celle-ci est en bon accord avec le diffractogramme sur poudre calculé à partir de la structure hydratée du matériau (Figure IV. 5).

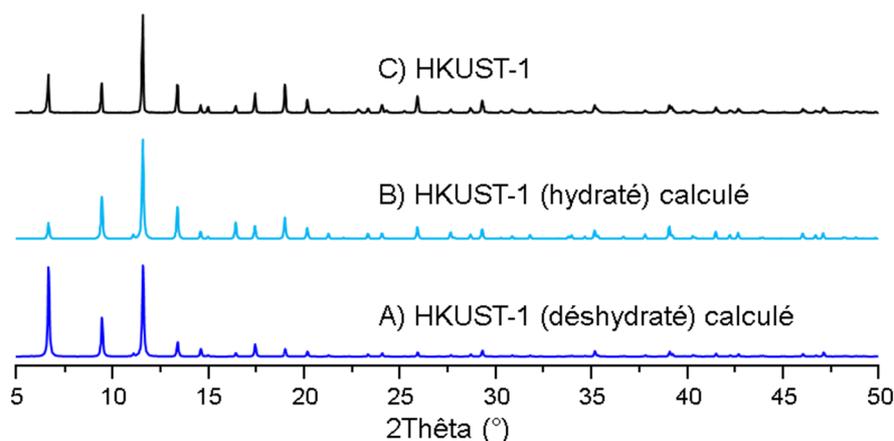


Figure IV. 5- Comparaison des DRX sur poudre du composé HKUST-1 A) calculé à partir de la structure déshydratée¹⁷ (bleu foncé), B) calculé à partir de la structure hydratée²⁵ (bleu clair) et C) enregistré sur le HKUST-1 synthétisé (noir, pas de 0,02°, 19 min, λ_{Cu}).

4.2. Adsorption d'azote à 77 K

La porosité du matériau HKUST-1 obtenue après synthèse a été mesurée par adsorption d'azote à 77 K, après évacuation du contenu des pores à 150 °C sous vide (< 5 μ mHg). L'évolution de la quantité d'azote adsorbée par le HKUST-1 de référence en fonction du rapport de pression P/P_0 (avec P_0 la pression standard exprimée à 0 °C) est représentée dans la Figure IV. 6.

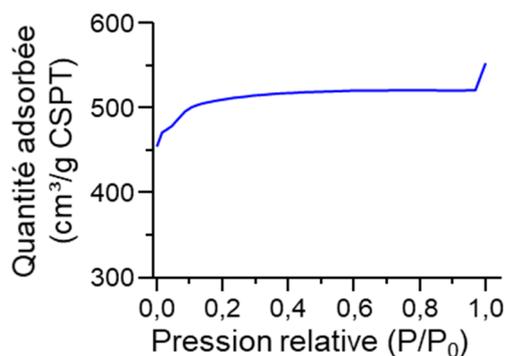


Figure IV. 6- Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K dans le HKUST-1 de départ.

La surface spécifique correspondant à la courbe du HKUST-1 de référence est obtenue à partir du modèle BET²⁶ (dans la gamme 0,015-0,15 P/P_0) et est égale à $S_{\text{BET}} = 1877 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est en accord avec les surfaces spécifiques données dans la littérature pour le HKUST-1.^{15,27,28}

4.3. IR

Le spectre IR du composé HKUST-1 de départ est présenté dans la Figure IV. 7. L'attribution des bandes IR observées dans la région 400 à 4000 cm^{-1} est basée sur les travaux de Singh *et al.*¹⁵ et Dhumal *et al.*²⁹

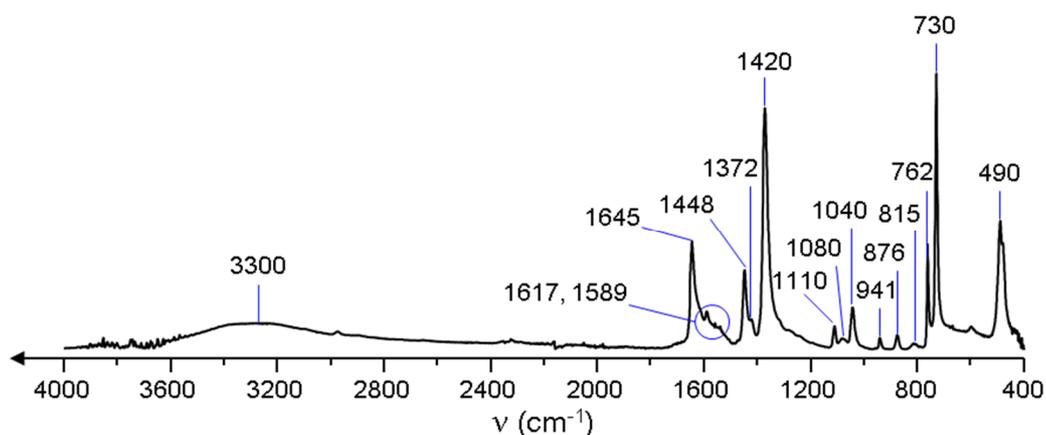


Figure IV. 7- Spectre IR du composé HKUST-1 de référence enregistrée après sa synthèse. Le spectre correspond à la moyenne de 10 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

L'élongation de la liaison Cu-O est observée à 490 cm^{-1} . Les fonctions carboxylates liées au cuivre du motif *paddle-wheel* sont visibles à 1645 et 1448 cm^{-1} pour les modes d'élongations asymétriques, notés $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$, alors que les modes symétriques, notés $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$, sont observés à 1420, 1372 et 1110 cm^{-1} . Un autre mode de vibration du ligand BTC est également identifié avec la déformation hors du plan des liaisons C-H du cycle benzénique à 762, 730 et 876 cm^{-1} . A l'inverse, l'absence de pic vers 1707 cm^{-1} , caractéristique des fonctions carboxyliques non liées, notées $\nu(\text{C}=\text{O})$, confirme l'absence de H₃BTC. En effet, de l'acide trimésique peut être piégé dans les pores du HKUST-1, mais celui-ci est correctement éliminé par le lavage à l'éthanol. Il en est de même pour l'acide trimésique en excès qui recristallise lors du refroidissement du réacteur hydrothermal. La présence d'éthanol est confirmée par les bandes à 1080, 1040 et 815 cm^{-1} , attribuées aux modes de vibration de la liaison C-OH. Les molécules d'eau liées au MOF au niveau du dimère de cuivre produisent la bande à 941 cm^{-1} correspondante à leur mode de déformation (*bending*). De plus, la bande large à 3300 cm^{-1} , caractéristique des liaisons hydrogène formées, indique également la présence d'éthanol ou d'eau dans la porosité du matériau. Enfin, la présence d'eau coordonnée au motif *paddle-wheel*, est confirmée par les bandes à 1617 et 1589 cm^{-1} (déformation d'angle). L'ensemble des bandes observées pour le HKUST-1 est regroupé dans le Tableau IV. 2.

Chapitre IV - Etude de la stabilité du HKUST-1 :
effet de la vapeur d'eau et de la température

Tableau IV. 2- Attribution des bandes IR du spectre du HKUST-1 de référence enregistrée sur le matériau après sa synthèse.

Bandes (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Attributions
490	Elongation	Cu-O
730	Déformation hors du plan	C-H du cycle benzénique
762	Déformation hors du plan	C-H du cycle benzénique
815	--	Et-OH
876	Déformation hors du plan	C-H du cycle benzénique
941	--	H ₂ O lié
1040	--	Et-OH
1080	--	Et-OH
1110	Elongation symétrique	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1372	Elongation symétrique	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1420	Elongation symétrique	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1448	Elongation asymétrique	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$
1589	Déformation d'angle	H ₂ O
1617	Déformation d'angle	H ₂ O
1645	Elongation asymétrique	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$
3300	Liaison hydrogène	H ₂ O, EtOH

4.4. Caractérisation par RMN

4.4.1. RMN 1D ¹H et ¹³C

La RMN de l'état solide a déjà été utilisée pour caractériser le HKUST-1^{16,30-33} en présence, ou non, de petites molécules telles que : H₂O, DMF, CO, CO₂ ou NH₃. Notamment, en plus de caractériser la structure, les interactions entre ces molécules et la charpente ont été étudiées. L'influence du centre paramagnétique est détectée dans le cas de molécules en forte interaction avec le centre métallique du HKUST-1 par la présence d'un décalage de leurs résonances (*shift* paramagnétique).

L'ensemble des spectres RMN présentés dans ce chapitre a été enregistré avec des rotors remplis en boîte à gants. Cette précaution a été nécessaire afin de limiter au maximum l'exposition du matériau à l'humidité ambiante et sa réhydratation. Les spectres RMN ¹H et ¹³C enregistrés sur le HKUST-1 obtenus après sa synthèse sont présentés dans la Figure IV. 8. L'interaction paramagnétique entre les noyaux et l'électron non apparié du cuivre accélère la relaxation spin-réseau dans le repère tournant des noyaux ($T_{1\rho}$). En conséquence, l'efficacité du transfert par polarisation croisée et la relaxation du spin-réseau dans le repère du laboratoire (T_1) diminue. En contrepartie, la sensibilité des expériences d'excitation directe des noyaux ¹³C augmente. Les spectres ¹³C ont donc été enregistrés en utilisant des expériences d'écho de spin, sans transfert de polarisation ¹H→¹³C.

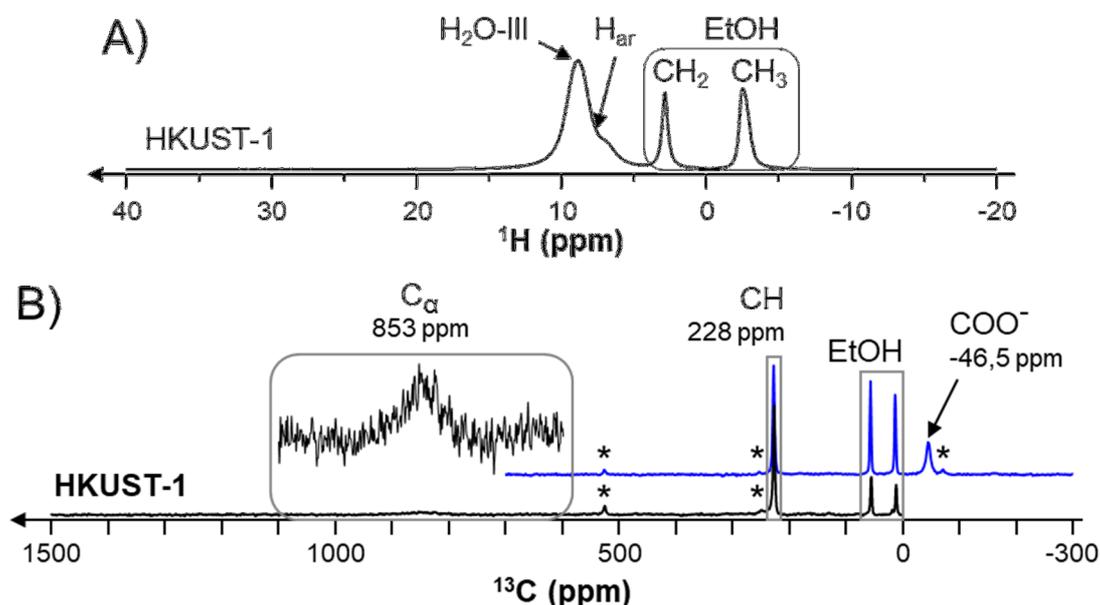


Figure IV. 8- Spectres RMN A) ^1H MAS et B) ^{13}C MAS du HKUST-1 obtenus après synthèse. Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 30$ kHz. A) ^1H DEPTH³⁴ NS = 64, $\tau_{RD} = 1$ s B) ^{13}C écho de spin ($\tau = 66,6$ μs) NS = 430 000 (spectre noir, $t_{\text{exp}} = 17$ h) ou 102400 (spectre bleu, $t_{\text{exp}} = 4$ h), $\tau_{RD} = 0,1$ s et un découplage ^1H TPPM-15 a été employé pendant l'acquisition. L'attribution des spectres est indiquée sur la figure et les * indiquent les bandes de rotations.

Le spectre RMN ^1H du HKUST-1 obtenu après synthèse, présente quatre résonances à $-2,7$, $2,9$, 7 et $8,7$ ppm (Figure IV. 8-A). Le signal à 7 ppm est attribué dans la littérature^{16,31} au proton aromatique du ligand trimésate (H_{ar}). Le site à $8,7$ ppm correspond au signal de l'eau physisorbée dans la porosité du HKUST-1. Dans une étude précédente,³¹ ce site a été dénoté $\text{H}_2\text{O-III}$ et il a été montré que le déplacement chimique isotrope de celui-ci dépend de la quantité d'eau adsorbée. D'autres sites ^1H dénotés $\text{H}_2\text{O-I}$ (14 ppm) et $\text{H}_2\text{O-II}$ (12 ppm) sont caractéristiques de l'adsorption d'une ou deux molécules d'eau sur le motif de *paddle-wheel*, respectivement.³¹ En outre, si un échange rapide est considéré entre le site à 12 ppm et l'eau libre contenue dans les pores résonants à $3,8$ ppm (non visible ici), l'hydratation du HKUST-1 (ici visible avec le site $\text{H}_2\text{O-III}$ à $8,7$ ppm) peut être estimée à $1,7$ molécules d'eau adsorbées par ion Cu^{2+} .³¹ Cette quantité d'eau adsorbée dans les pores du HKUST-1 est plus faible que celle observée après 67 h d'exposition du matériau à l'air ambiant ($2,7$ molécules d'eau adsorbées par ion Cu^{2+}).³¹ Cette différence provient très probablement de la présence d'éthanol (EtOH) dans les pores du HKUST-1. En effet, les résonances à $-2,7$ et $2,9$ ppm, avec des intégrales relatives dans le rapport $3/2$, sont attribuées aux protons de l'éthanol. Ainsi, le signal à $-2,7$ ppm est attribué au groupement CH_3 alors que le signal à $2,9$ ppm correspond au site CH_2 . Dans les études précédentes,^{16,31} ces résonances de l'éthanol n'avaient pas été observées dans les spectres ^1H car le matériau avait subi un traitement sous vide, afin de désorber toutes molécules avant le suivi de la réhydratation du HKUST-1.

Le spectre RMN ^{13}C du HKUST-1 de départ présente cinq résonances à 853, 228, 56,8, 13 et $-46,5$ ppm (Figure IV. 8-B). Les signaux à 56,8 et 13 ppm proviennent de l'éthanol contenu dans la porosité du MOF alors que les signaux à 853, 228 et $-46,5$ ppm proviennent du ligand trimésate de la structure du HKUST-1. Ces derniers sont attribués aux atomes de carbone aromatiques C_α et CH ainsi qu'à la fonction carboxylate COO^- , respectivement.^{16,30} Enfin, le site des carbones aromatiques C_α situé à 853 ppm est très large et difficile à observer, même lors d'une acquisition longue et avec une excitation centrée sur ce site. Pour ces raisons, les spectres ^{13}C des échantillons réalisés en condition sèche ou humide du HKUST-1 seront enregistrés et centrés à 228 ppm.

4.4.2. Spectre TEDOR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du HKUST-1

Des expériences de corrélations hétéronucléaires 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ employant la séquence TEDOR (*Transferred-Echo DOuble-Resonance*)^{35,36} (voir chapitre I) ont été réalisées afin (i) de confirmer les attributions de la littérature, (ii) de faciliter l'attribution de nouvelles phases et (iii) d'éviter les limitations liées à la méthode CPMAS (voir le paragraphe précédent). Le couplage dipolaire ^1H - ^{13}C est réintroduit par l'application du schéma de recouplage REDOR (*Rotational-Echo DOuble-Resonance*).³⁷

Le spectre TEDOR 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ enregistré sur le HKUST-1 obtenu après synthèse est présenté dans la Figure IV. 9.

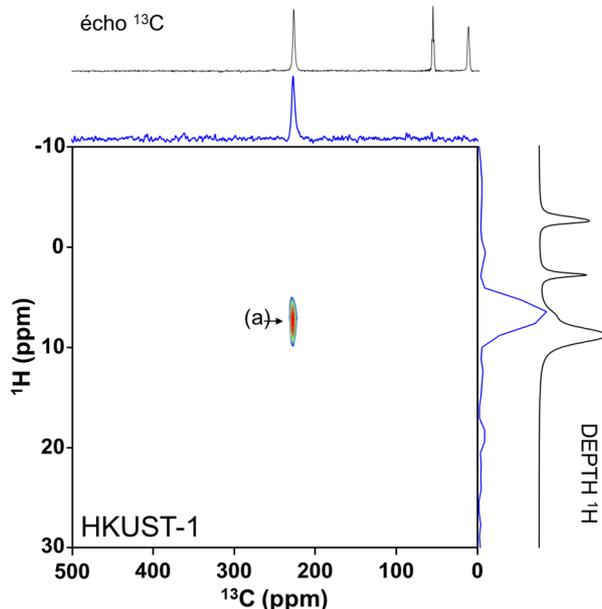


Figure IV. 9- Spectre TEDOR 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du HKUST-1 de départ. Le spectre a été enregistré à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 30$ kHz, $\tau_{RD} = 50$ ms, NS = 256, $t_{exp} = 12$ min. Les projections des dimensions directes (^{13}C) et indirectes (^1H) sont représentées en bleu. Les spectres ^1H DEPTH³⁴ et écho ^{13}C de l'échantillon sont également représentés en noir et leurs paramètres expérimentaux sont décrits dans la légende de la Figure IV. 8.

Ce dernier ne présente qu'une seule corrélation, notée (a), entre le site carbone situé à 228 ppm et le site proton à 7 ppm. Cette corrélation correspond au site CH du cycle aromatique ligand trimésate et confirme ainsi l'attribution des sites ^{13}C (CH à 228 ppm) et

^1H (H_{ar} à 7 ppm) réalisée dans le paragraphe 4.4.1. L'absence des résonances attribuées aux sites CH_2 et CH_3 de l'éthanol indique la mobilité de ces molécules qui moyennent les couplages dipolaires.

5. Influence de la température en condition sèche

Une évaluation du comportement du HKUST-1 en fonction de la température dans un flux sec d'argon a été réalisée. Quatre échantillons (500 mg chacun) ont été traités pendant 24 h à 80, 100, 150 ou 200 °C dans un flux d'argon dont le débit ($D_V(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n\cdot\text{h}^{-1}$) a été constant pour l'ensemble des échantillons dont les résultats sont présentés ci-après.

5.1. MEB

Les photographies macroscopiques et en microscopie électronique à balayage (MEB) du HKUST-1 traité sous flux d'argon sec (0 % de vapeur d'eau) à différentes températures (80, 100, 150 et 200 °C) sont présentées dans la Figure IV. 10. Les échantillons sont tous bleu foncé, caractéristique du HKUST-1 ayant subi une déshydratation importante et indiquant le départ des molécules d'eau initialement coordonnées aux atomes de cuivre. Les clichés MEB indiquent, quant à eux, la persistance des cristaux octaédriques caractéristiques du MOF malgré l'augmentation de la température.

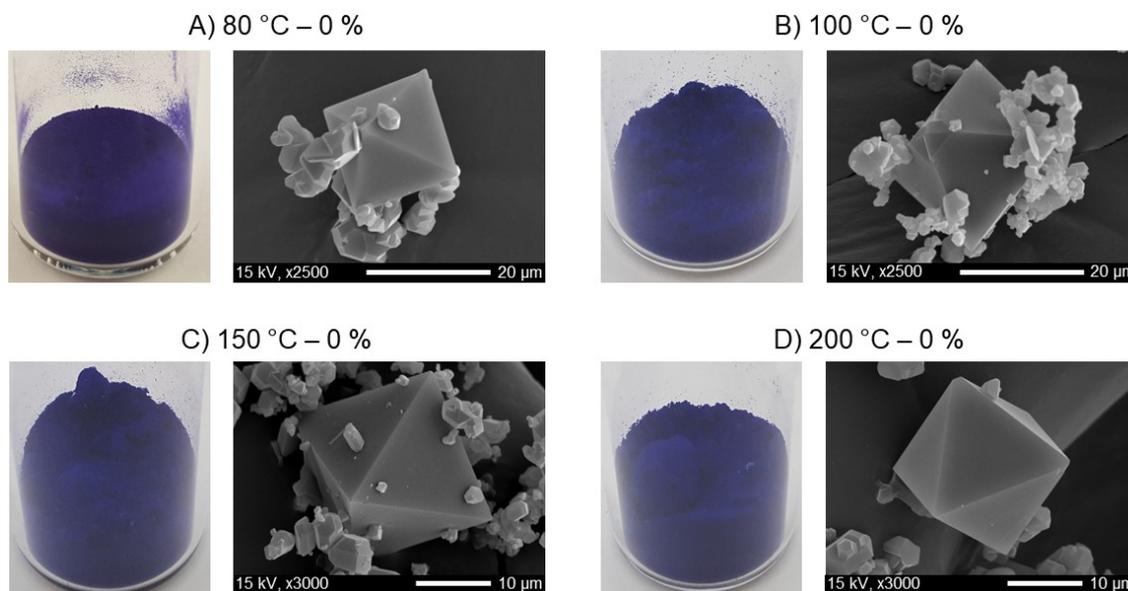


Figure IV. 10- Photographies et clichés MEB du HKUST-1 soumis pendant 24 h à un flux d'argon sec et en température à A) 80, B) 100, C) 150 et D) 200 °C.

5.2. DRX

Les quatre échantillons ont ensuite été analysés par DRX sur poudre afin de vérifier l'évolution du matériau (cristallinité, nouvelles phases cristallines) suite au traitement effectué. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure IV. 11. Après 24 h de traitement thermique sous flux d'argon sec (0% de vapeur d'eau), les DRX *ex-situ* des échantillons (Figure IV. 11-B à E) sont très proches du diffractogramme du matériau initial

(Figure IV. 11-A, diffractogramme rouge). Seul un léger élargissement de la réflexion à $2\theta = 12,5^\circ$ est observé pour l'ensemble des températures évaluées.

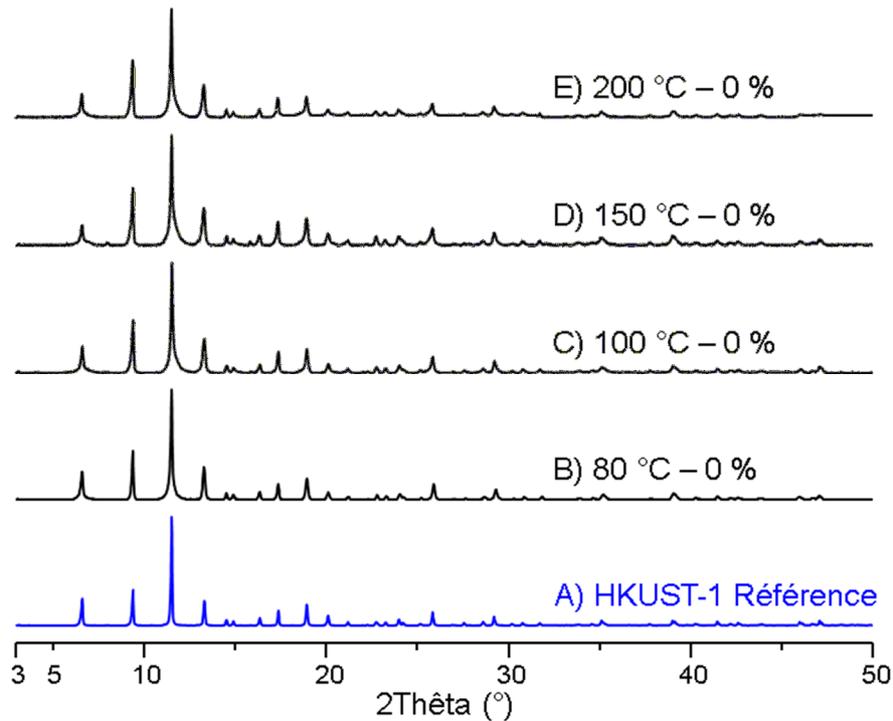


Figure IV. 11- Comparaison des DRX sur poudre du composé A) HKUST-1 avant (en bleu) et après traitement sous flux d'argon sec à une température de B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C (pas de $0,02^\circ$, 20 min, λ_{Cu}).

5.3. Adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sont présentées dans la Figure IV. 12-B à E.

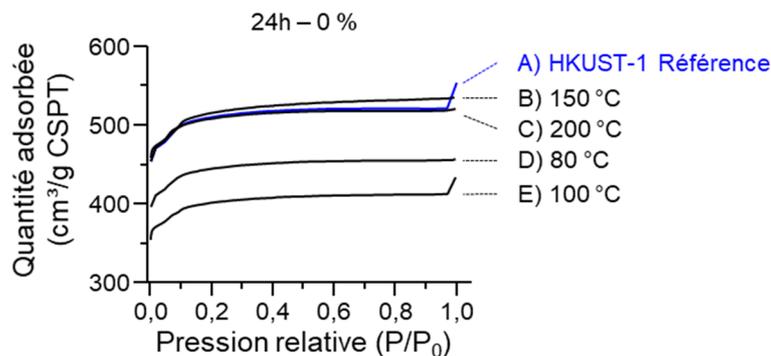


Figure IV. 12- Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans A) le HKUST-1 de référence et dans les échantillons traités sous flux d'argon sec pendant 24 h à B) 150, C) 200, D) 80 et E) 100 °C.

Les surfaces spécifiques correspondantes aux courbes des échantillons traités à 80, 100, 150 et 200 °C ont été obtenues à partir du modèle BET (dans la gamme $0,015-0,15 P/P_0$).

Les valeurs de surface spécifique obtenues en condition sèche indiquent des porosités très variables en fonction des échantillons. En effet, les matériaux traités à 150 et 200 °C présentent des surfaces spécifiques BET importantes ($S_{BET} = 1898 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1870 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement) et comparables au matériau de départ ($S_{BET} = 1877 \text{ m}^2/\text{g}$). A l'inverse, les

échantillons soumis au même flux d'argon sec mais chauffés à seulement 80 et 100 °C ($S_{\text{BET}} = 1634 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1481 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement) présentent une légère diminution de leur porosité ($\Delta S_{\text{BET}} = -13 \%$ et -21% , respectivement). Cette diminution de la porosité du HKUST-1 a déjà été observée par Schlesinger *et al.*¹⁴ lors de la déshydratation du matériau à une température proche de 100 °C.

5.4. IR

Les spectres infrarouges enregistrés sur les échantillons traités à 80, 100, 150 et 200 °C sous flux d'argon sec sont présentés dans la Figure IV. 13. Par rapport au matériau de départ, (Figure IV. 13-A) les échantillons après traitement ne présentent pas les bandes à 3300 et 1043 cm^{-1} (Figure IV. 13-B à E). La disparition de ces bandes indique la désolvatation du MOF par la perte des molécules d'eau (libre et liée) et d'éthanol contenues dans les pores par l'action conjointe du flux d'argon et de la température. Aucune autre transformation ou apparition de défaut n'est détectée par IR sur les échantillons traités en température et sous flux d'argon sec.

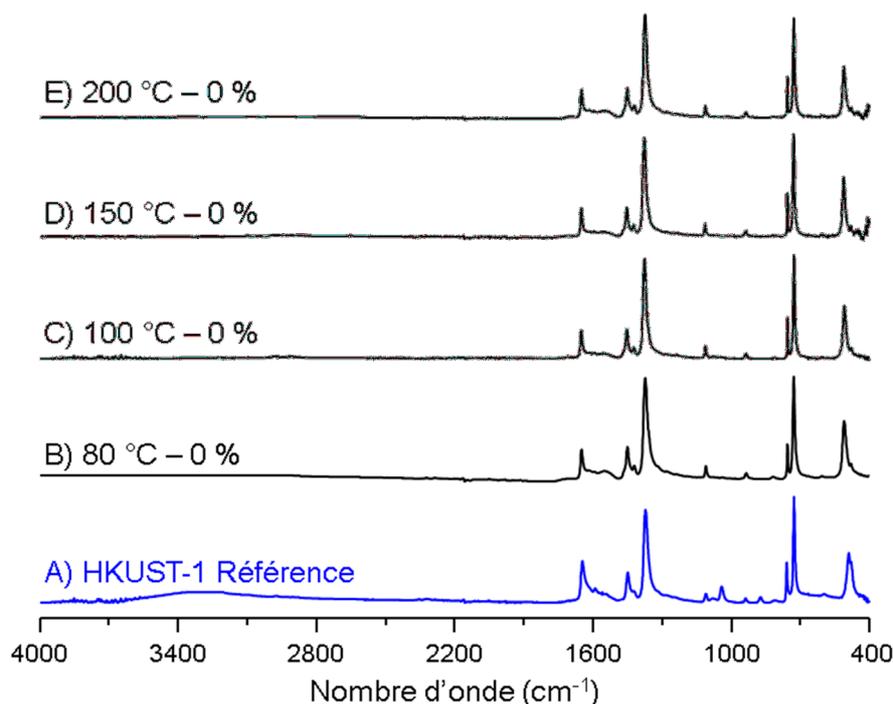


Figure IV. 13- Comparaison des spectres IR du A) HKUST-1 de départ et après traitement sous flux d'argon sec pendant 24 h à B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C. Les spectres correspondent à la moyenne de 10 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

5.5. RMN

Les résultats obtenus en RMN ^1H MAS sont présentés dans la Figure IV. 14. Après le traitement thermique sous flux d'argon sec, seules deux résonances sont encore observées dans les spectres RMN ^1H à 8,1 et 13,8 ppm pour toutes les températures évaluées. Le premier signal correspond aux protons aromatiques (H_{ar}) du ligand trimésate de la structure. Le second est attribué à la présence d'une unique molécule d'eau liée au motif de

paddle-wheel et dénotée H₂O-I.^{16,31} L'absence des signaux de l'éthanol (précédemment observés à -2,7 et 2,9 ppm) et la forte diminution de l'intensité du site attribué précédemment à l'eau physisorbée dans les pores du HKUST-1 indique l'évacuation de ces molécules par action du flux d'argon sec à chaud dès 80°C. Lorsque la température augmente, l'intensité du signal à 13,8 ppm diminue. En effet la fraction restante de l'intégrale du signal pour ce site H₂O-I par rapport au site H_{ar} est de 16,6 % à 80 °C puis de 12,8 % à 100 °C et seulement de 8,2 % à 150 °C. Ce comportement indique très nettement une déshydratation plus importante de la structure avec l'augmentation de la température d'exposition. A l'inverse, le signal attribué au H_{ar} conserve le même déplacement chimique isotrope et la même largeur à mi-hauteur pour toutes les températures étudiées. Cette observation indique que le flux d'argon sec n'affecte pas la structure du HKUST-1.

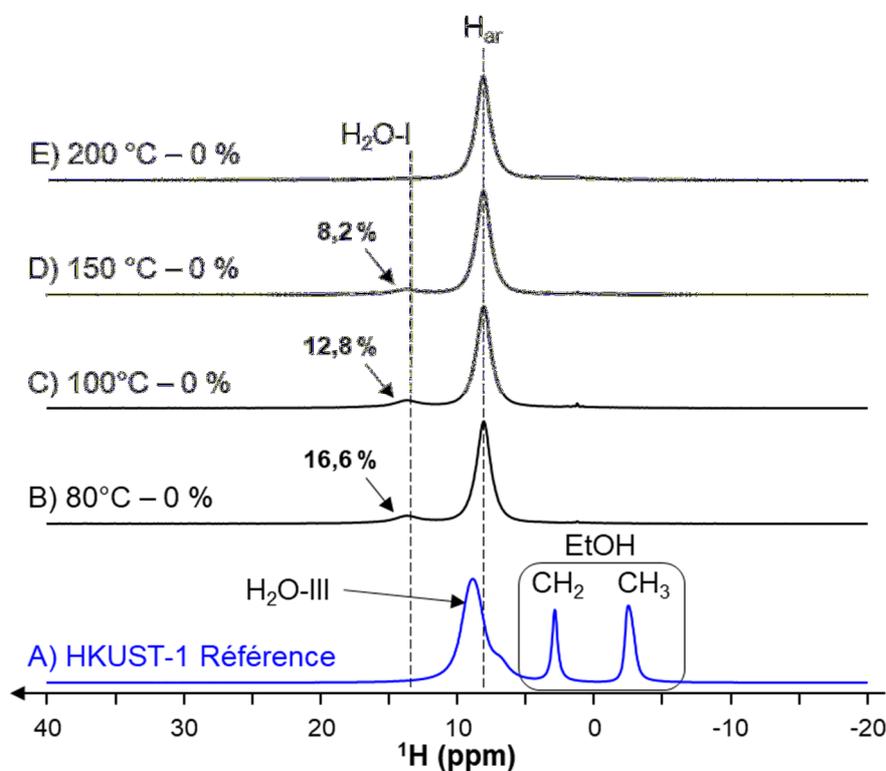


Figure IV. 14- Comparaison des spectres RMN ¹H DEPTH³⁴ enregistrés A) sur le HKUST-1 de départ et sur le HKUST-1 traité sous flux d'argon sec pendant 24 h à B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C à B₀ = 9,4 T et ν_R = 30 kHz avec NS = 64 et τ_{RD} = 1 s. L'attribution des spectres est indiquée sur la figure. Dans les échantillons traités à 80, 100 et 150 °C, la fraction d'intensité restante du signal attribué au site H₂O-I par rapport au site H_{ar} est indiquée sur la figure.

Les résultats obtenus en RMN ¹³C MAS sont présentés dans la Figure IV. 15.

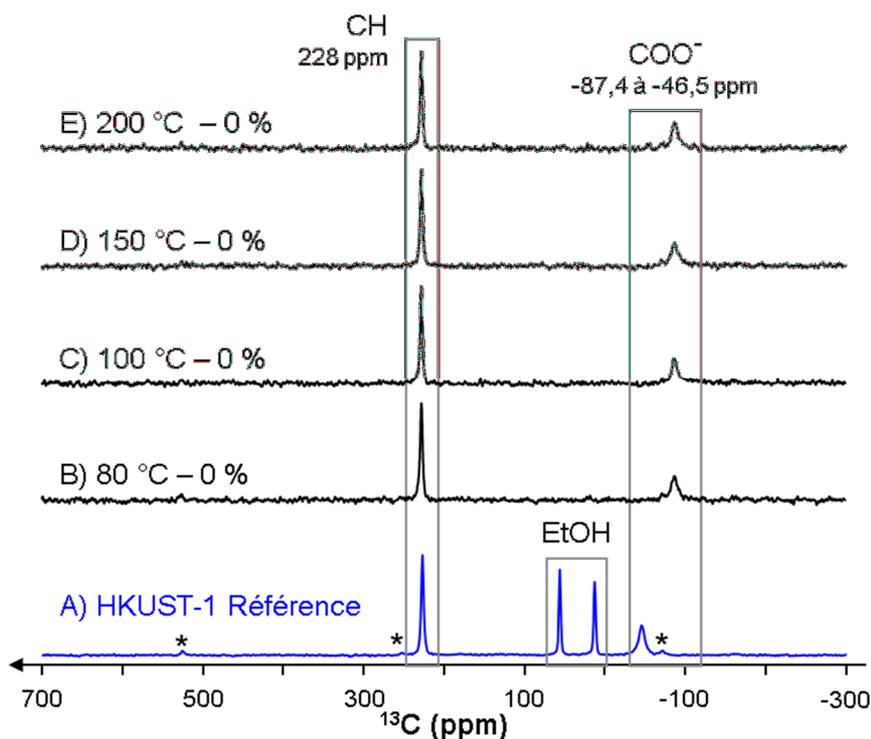


Figure IV. 15- Comparaison des spectres RMN ^{13}C écho de spin ($\tau = 66,6 \mu\text{s}$) enregistrés A) sur le HKUST-1 de départ et sur le HKUST-1 traité sous flux d'argon sec pendant 24 h à B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C. $B_0 = 9,4 \text{ T}$, $\nu_R = 30 \text{ kHz}$, $NS = 102400$, $\tau_{RD} = 0,1 \text{ s}$, $t_{exp} = 4 \text{ h}$. L'attribution des spectres est indiquée sur la figure et les * indiquent les bandes de rotations. Le site C_α des carbones quaternaires du ligand (853 ppm) n'est pas présenté (voir texte).

Lorsque le HKUST-1 est traité sous flux d'argon sec à chaud, seules les résonances attribuées au ligand trimésate demeurent présentes dans le spectre RMN ^{13}C MAS, confirmant ainsi l'évacuation de l'éthanol présent initialement dans le MOF. De plus, la perte des solvants volatils modifie le déplacement chimique du signal assigné au groupement carboxylate COO^- vers des valeurs de δ_{iso} plus faibles (-46,5 à -87,4 ppm), en accord avec les études précédentes.³⁰ A l'inverse, le déplacement chimique isotrope du site CH reste inchangé par rapport au matériau initial pour chacune des températures étudiées ($\delta_{iso} = 228 \text{ ppm}$). De plus, les largeurs des signaux ^{13}C observées sont comparables pour tous les échantillons traités sous flux d'argon sec et le HKUST-1 de référence. L'ensemble de ces observations confirme donc bien la conservation de la structure du MOF après traitement sous flux d'argon sec jusqu'à 200 °C.

5.6. Discussion

Les résultats obtenus par spectroscopie IR et RMN dans cette partie 5, ont montré que le traitement du HKUST-1 initial par un flux d'argon sec à des températures supérieures ou égales à 80 °C élimine l'éthanol et affecte la quantité d'eau présente dans le MOF. A 80 °C et après 24 h de traitement, l'absence de résonance ^1H près de 8,7 ppm indique que la majorité de l'eau contenue dans le MOF a été évacuée. Cependant la structure n'est pas complètement déshydratée comme l'atteste la présence du site $\text{H}_2\text{O-I}$, caractéristique d'une

unique molécule d'eau liée aux ions Cu^{2+} . À 200 °C aucune trace d'eau n'est détectée en RMN ^1H indiquant que la structure est complètement déshydratée. De plus, en accord avec les caractérisations par DRX sur poudre, il n'y a pas d'altération significative de la structure du HKUST-1 soumise à cette température.

Mais une réduction significative de la surface spécifique a été mesurée pour les échantillons traités à 80 et 100 °C. L'endommagement de la porosité du MOF peut être attribué à la présence d'eau coordonnée au cation de Cu^{2+} .¹⁴ Pour une température proche de 100 °C, les molécules d'eau restent en interaction avec le centre métallique et peuvent entraîner l'hydrolyse de la liaison entre le ligand trimésate et le dimère de cuivre. Cette hydrolyse partielle forme alors des défauts ponctuels dans la structure qui restreint l'accès à la porosité du matériau et diminue la surface spécifique de celui-ci. Néanmoins, la concentration de ces défauts est suffisamment faible pour ne pas être détectée par DRX sur poudre, spectroscopies IR et RMN.

La littérature indique que des températures comprises entre 110 et 120 °C permettent la décomposition du HKUST-1 hydraté en une nouvelle phase cristalline : $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$.²⁰ Expérimentalement, cette décomposition n'a pas été observée pour le HKUST-1 traité sous flux d'argon sec à des températures de 150 et 200 °C. Ce résultat peut s'expliquer car avec les conditions expérimentales utilisées ($D_V(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n\cdot\text{h}^{-1}$, 0% de vapeur d'eau, température 150 et 200 °C), la désorption des molécules d'eau doit être suffisamment rapide et complète pour ne pas altérer la charpente du MOF.

6. Influence de la vapeur d'eau

Dans des conditions similaires aux expériences précédentes, la nature du flux a été modifiée avec l'ajout d'une fraction (29 %) de vapeur d'eau dans celui-ci (conditions décrites dans le paragraphe 3.1). Ces expériences permettent de déterminer l'influence de la vapeur d'eau.

6.1. MEB

Les photographies et les clichés obtenus en MEB sur les échantillons traités en fonction de la température pendant 24 h sous flux de vapeur d'eau sont présentés dans la Figure IV. 16. L'état des matériaux après traitements diffère significativement de la couleur bleu turquoise typique du HKUST-1 hydraté, obtenu après synthèse (Figure IV. 2-A). En effet, dans le cas des échantillons traités à 150 et 200 °C (Figure IV. 16-C et D), la couleur bleu foncé, caractéristique du matériau déshydraté, est observée. A l'inverse, les échantillons traités à 80 et 100 °C présentent une couleur bleu clair (Figure IV. 16-A et B) pouvant traduire l'hydratation des atomes de cuivre.

Les photographies MEB révèlent que les cristaux octaédriques typiques du HKUST-1 sont toujours présents après 24 h de traitement à 150 ou 200 °C sous flux de vapeur (Figure IV.

16-C et D). *A contrario*, les échantillons traités à 80 ou 100 °C, présentent des cristaux octaédriques fortement dégradés : l'état de surface montre des fissures et de nouvelles cristallites sous forme de plaquettes apparaissent (Figure IV. 16-A et B). Ces observations indiquent la décomposition de la structure du HKUST-1 et la formation d'au moins une nouvelle phase (cristallisant sous la forme de plaquettes) à la surface des cristallites de celui-ci, lors de son traitement sous flux de vapeur à 80 ou 100 °C.

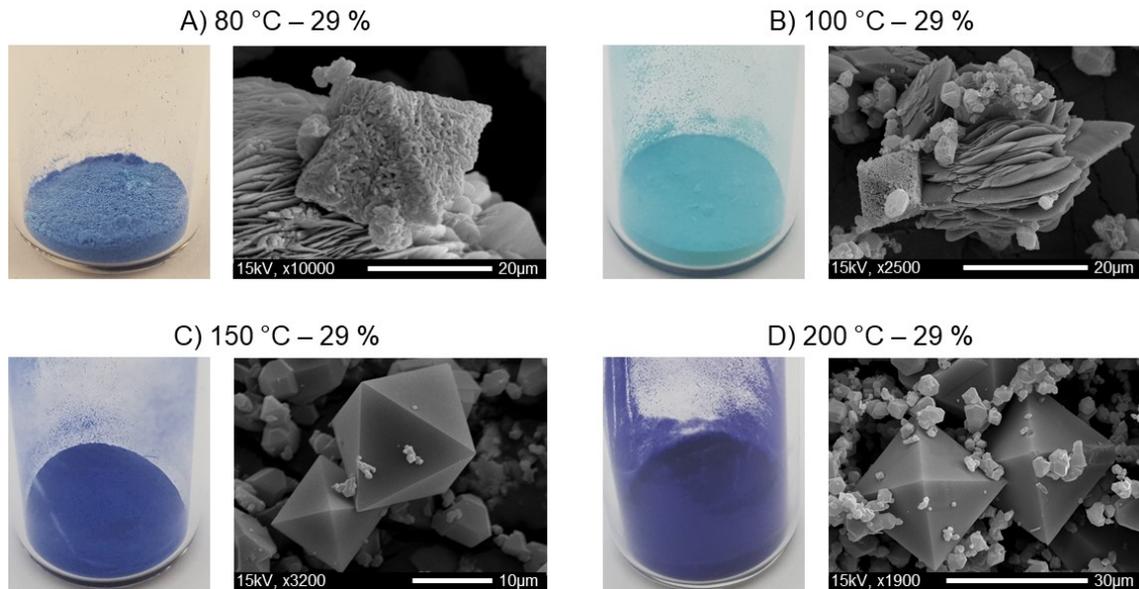


Figure IV. 16- Photographies et clichés MEB du HKUST-1 soumis pendant 24 h à un flux de vapeur d'eau (29 %) et en température à A) 80, B) 100, C) 150 et D) 200 °C.

6.2. DRX

Les DRX sur poudre *ex-situ* ont été enregistrés sur les quatre échantillons afin de vérifier l'évolution du matériau (cristallinité, pureté) suite au traitement effectué sous vapeur d'eau. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure IV. 17. Les signatures des solides chauffés à 150 et 200 °C (Figure IV. 17-D et E) sous vapeur d'eau sont similaires à celles du matériau d'origine (Figure IV. 17-A) et présentent les pics caractéristiques du HKUST-1 à $6,7^\circ$, $9,5^\circ$ et $11,6^\circ$ (2θ). À l'inverse, les diffractogrammes des solides traités à 80 et 100 °C (Figure IV. 17-B et C) présentent de nouvelles réflexions à $2\theta = 9^\circ$, $9,4^\circ$, $9,6^\circ$, $10,3^\circ$, $11,4^\circ$, $19,4^\circ$, 26° et $29,1^\circ$ qui indiquent la formation de nouvelles phases cristallines. À 80 °C, des traces de HKUST-1 sont toujours identifiables et en mélange avec deux autres trimésates de cuivre : $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$ et $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]^{38}$. Ces nouvelles phases sont facilement identifiables par leurs principales réflexions à $2\theta = 9^\circ$, $10,3^\circ$ et $29,1^\circ$ ($[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$) et $2\theta = 9,4^\circ$, $19,4^\circ$ et 26° ($[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]^{38}$). A 100 °C, le HKUST-1 n'est plus visible en DRX à l'inverse des deux trimésates de cuivre hydraté précédents. Enfin, dans l'agrandissement de la zone $8,5^\circ$ à 12° (2θ) (Figure IV. 17, droite), deux réflexions de très faibles intensités sont visibles à $2\theta = 9,6^\circ$ et $11,4^\circ$ et sont attribuées à une phase cristalline inconnue.

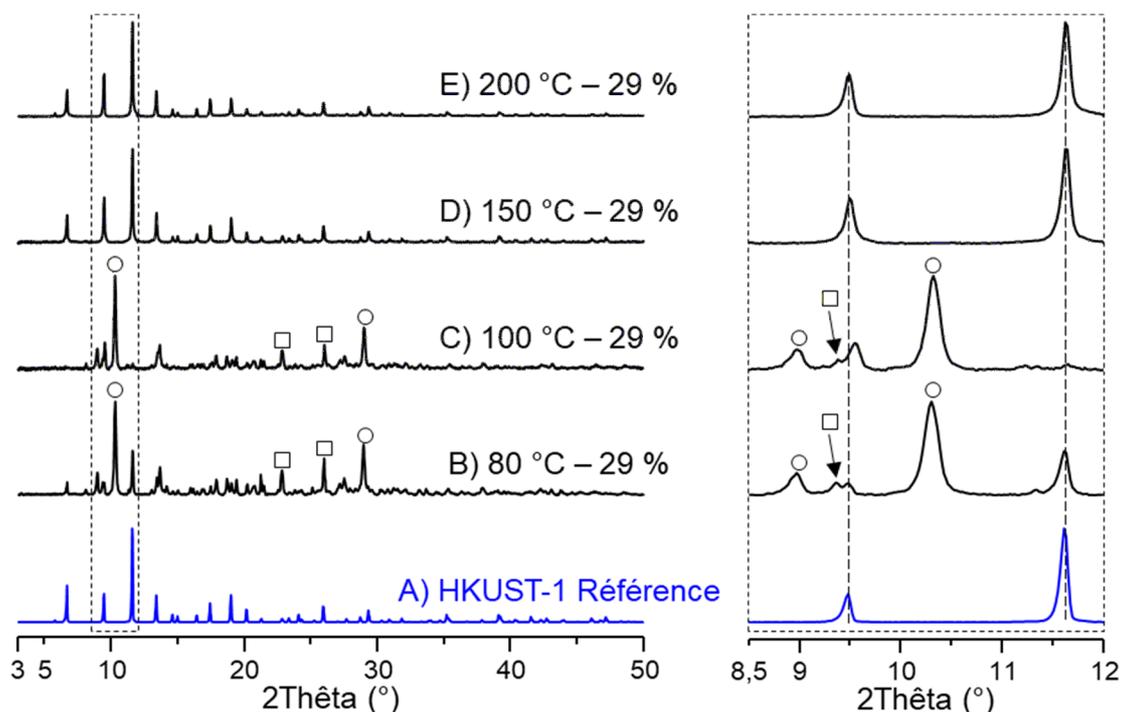


Figure IV. 17- Comparaison des DRX sur poudre *ex-situ* du composé A) HKUST-1 avant (en bleu) et après traitement sous flux de vapeur d'eau (29 %) en fonction de la température : B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C (pas de 0,02°, 20 min, λ_{Cu}). Les réflexions principales des phases $[Cu_2(BTC)(OH)(H_2O)]^{20}$ et $[Cu(HBTC)(H_2O)_3]^{38}$ sont indiquées, respectivement, par des ronds et des carrés. Un agrandissement de la région 8,5° à 12° (2θ) est visible sur la partie droite de la figure.

6.3. Adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenus sont présentées dans la Figure IV. 18.

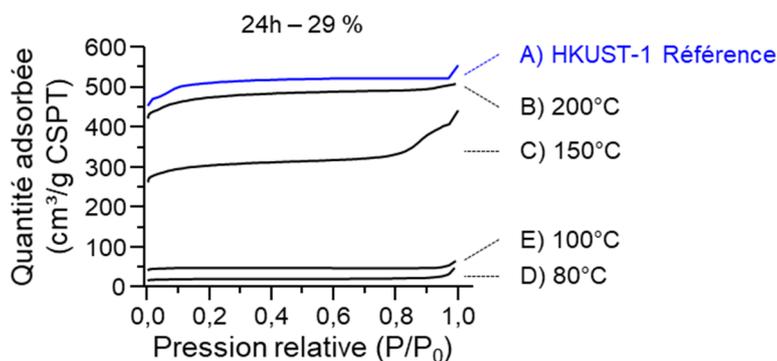


Figure IV. 18- Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans A) le HKUST-1 de référence et dans les échantillons traités sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant 24 h à B) 200, C) 150, D) 80 et E) 100 °C.

Les surfaces BET obtenues pour le HKUST-1 de référence ainsi que les échantillons traités 24 h entre 80 et 200 °C sous flux d'argon sec ou bien en présence de vapeur sont regroupés dans la Figure IV. 19. L'impact de la vapeur d'eau est facilement identifiable suite à ces mesures. La conservation de la structure du HKUST-1 après une exposition à 200 °C est confirmée par la valeur stable de la surface spécifique $S_{BET} = 1744 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est équivalente à celle obtenue pour l'échantillon traité sous flux d'argon sec à 200 °C ($S_{BET} = 1870 \text{ m}^2/\text{g}$, soit une différence non significative de $\Delta S_{BET} = -7 \%$). A 150 °C, la

persistance de la phase HKUST-1 explique la porosité de l'échantillon traité sous flux de vapeur ($S_{\text{BET}} = 1117 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant la surface obtenue est inférieure à celle observée en condition sèche ($S_{\text{BET}} = 1898 \text{ m}^2/\text{g}$, soit $\Delta S_{\text{BET}} = -41 \%$). Pour des températures plus faibles (80 et 100 °C), les surfaces spécifiques obtenues sont très faibles (respectivement $S_{\text{BET}} = 175 \text{ m}^2/\text{g}$ et $S_{\text{BET}} = 68 \text{ m}^2/\text{g}$) et confirment la décomposition quasi-totale du HKUST-1 ($\Delta S_{\text{BET}} = -91 \%$ et -96% respectivement).

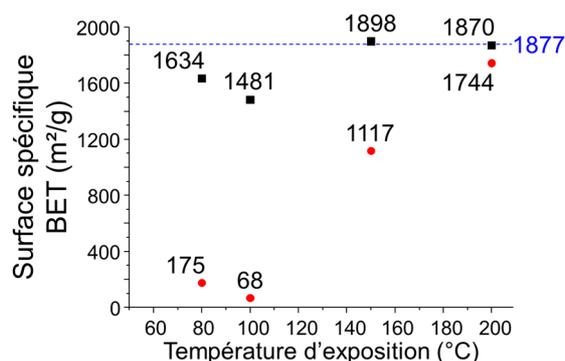


Figure IV. 19- Evolution des surfaces spécifiques BET en fonction de la température d'exposition pour les échantillons traités sous flux d'argon sec (0 %, carrés noirs) et sous flux de vapeur d'eau (29 %, ronds rouges). La ligne en pointillés bleus représente la valeur de la surface spécifique obtenue pour le HKUST-1 avant traitement.

6.4. IR

Le spectre IR de l'échantillon exposé à la vapeur d'eau à 200 °C (Figure IV. 20-E) est très similaire à celui obtenu pour le HKUST-1 de référence (Figure IV. 20-A), à l'exception de la perte des bandes à 3300 et 1043 cm^{-1} caractéristiques de la présence (ou l'absence) de solvants (eau, EtOH) dans les pores du matériau.

A 150 °C (Figure IV. 20-D), de nouvelles vibrations apparaissent à 1707 et 1619 cm^{-1} ainsi qu'une vibration intense proche de 1550 cm^{-1} . La première vibration (1707 cm^{-1}) correspond à la liaison C=O de la fonction acide carboxylique libre et indique la rupture de la liaison connectant le ligand trimésate au dimère de cuivre. La très faible intensité de cette raie suggère que seule une faible quantité de liaison est détruite. Les deux autres vibrations à 1619 et 1550 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration (*bending*) de l'eau coordonnée au cuivre.¹⁵ La présence de cette bande indique que le HKUST-1 soumis à un flux de vapeur d'eau à 150 °C contient toujours des ligands aqua au niveau du motif inorganique. Ces bandes sont difficilement observables dans le spectre IR du HKUST-1 de référence car celles-ci sont élargies par la présence de liaisons hydrogène entre les ligands aqua et les molécules d'eau présentes dans les pores.

Dans le cas des échantillons traités à 80 et 100 °C sous flux de vapeur d'eau (Figure IV. 20-B et C), les spectres IR présentent d'importantes différences par rapport au composé de référence, notamment dans la région 1800-1000 cm^{-1} . En particulier, l'augmentation des intensités de la bande (1707 cm^{-1}) associée à la liaison C=O de la fonction acide

carboxylique et celles du ligand aqua (1619 et 1550 cm^{-1}) indiquent une décomposition et une hydratation de la poudre. Enfin, l'épaule observé à 3592 cm^{-1} peut être attribué au mode d'élongation des groupements hydroxyles présents dans un hydroxyde de cuivre ou la phase $\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$.²⁰

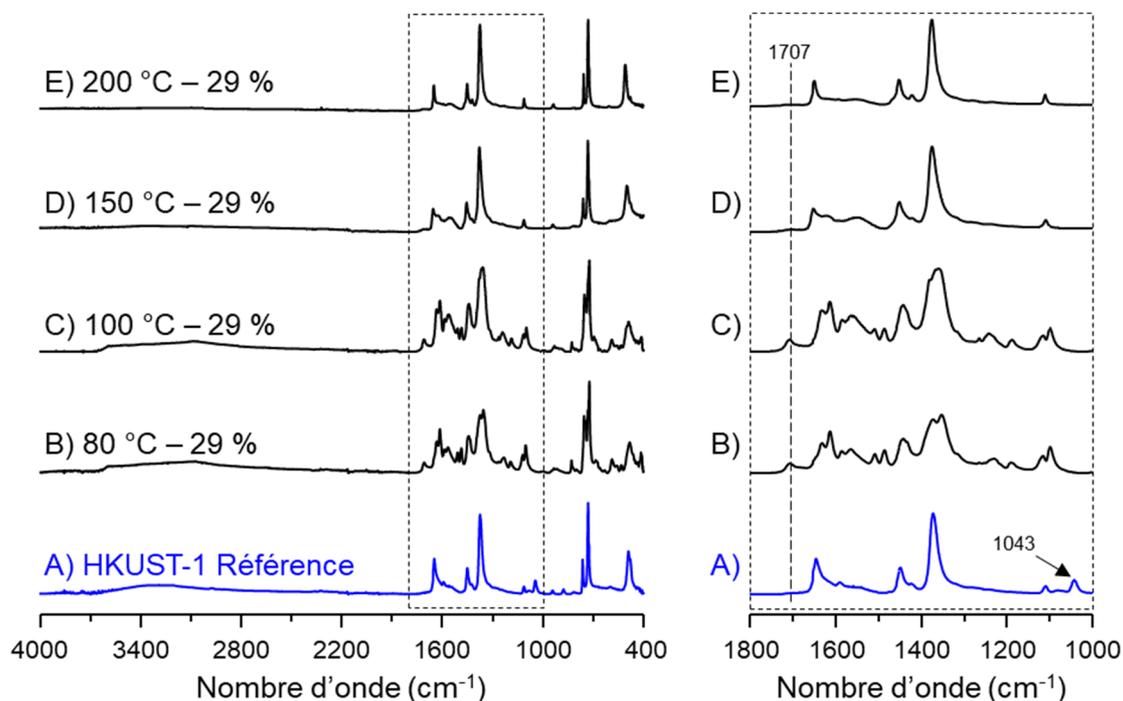


Figure IV. 20- Comparaison des spectres IR du A) HKUST-1 avant traitement et après traitement sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant 24 h à B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C. Les spectres correspondent à la moyenne de 10 scans, enregistrés dans la zone $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . Un agrandissement de la région $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ est visible sur la partie droite de la figure.

6.5. RMN

Les spectres RMN ^1H des échantillons traités sous flux de vapeur d'eau à 150 et 200 °C (Figure IV. 21-D et E) présentent une résonance vers 7,9 ppm attribuée au proton aromatique (H_{ar}) du ligand trimésate. De plus, le HKUST-1 traité à 200 °C sous flux de vapeur présente une résonance supplémentaire à 13,3 ppm attribuée au site $\text{H}_2\text{O-I}$ et intégrant pour 16,4 % par rapport au signal H_{ar} . Cette proportion de protons (16,4 %) correspond à une quantité d'eau liée au dimère de cuivre plus importante dans le cas du matériau traité sous vapeur d'eau (Figure IV. 21-E), en comparaison à celle observée dans l'échantillon traité à 200 °C sous flux d'argon sec ($\sim 0\%$, Figure IV. 14-E). Dans le cas de ce dernier composé, l'intensité du signal ^1H est trop faible pour être intégrée. L'échantillon traité à 150 °C présente une résonance à 12 ppm, attribuée au site $\text{H}_2\text{O-II}$ (32,6 %). Ce spectre diffère également de celui obtenu dans le cas d'un flux d'argon sec à la même température (150 °C, Figure IV. 14-D) et dans lequel seul le site $\text{H}_2\text{O-I}$ (8,2 %) était observé. Comme attendu, le traitement sous flux de vapeur d'eau conduit à une augmentation de la quantité de ligand aqua, par rapport à un même traitement sous flux d'argon sec. Les spectres RMN ^1H des composés traités à 80 et 100 °C sous flux de vapeur

d'eau, présentent des signaux très larges allant de 20 à -5 ppm. Une telle largeur indique une importante distribution d'environnements locaux pour le ^1H , un résultat en accord avec un effondrement de la structure du HKUST-1 et la formation d'un mélange de nouvelles phases.

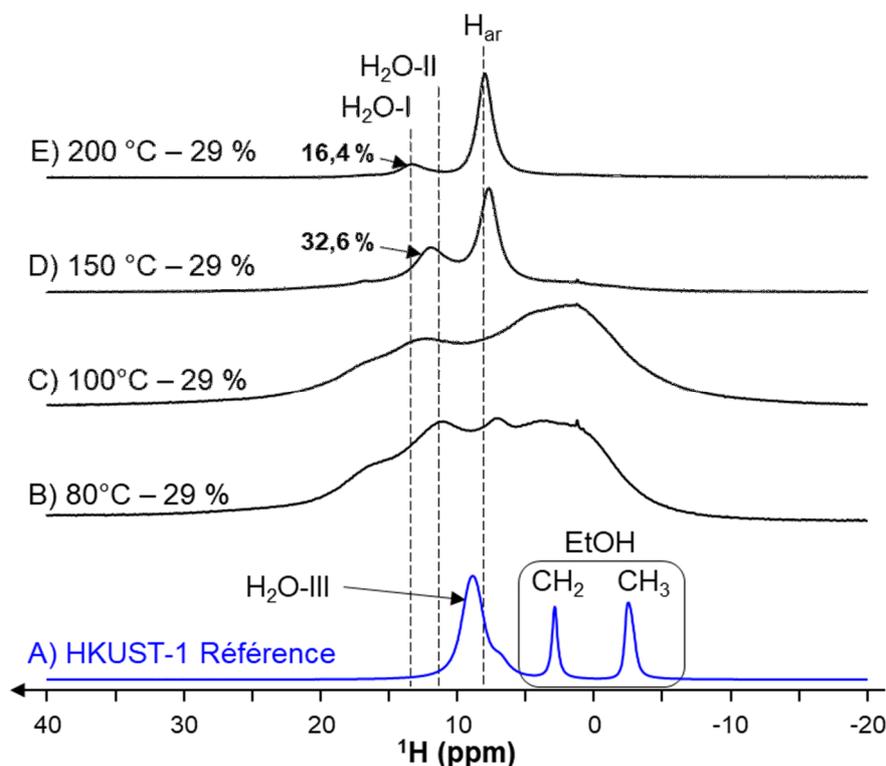


Figure IV. 21- Comparaison des spectres RMN ^1H DEPTH³⁴ enregistrés A) sur le HKUST-1 de référence, obtenue après synthèse et sur le HKUST-1 traité sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant 24 h à B) 80, C) 100, D) 150 et E) 200 °C. Les paramètres RMN sont identiques à ceux détaillés dans la Figure IV. 14. L'attribution des spectres est indiquée sur la figure. Dans les échantillons traités à 150 °C et 200 °C, la fraction d'intensité restante du signal attribué aux sites H₂O-I ou H₂O-II par rapport au site H_{ar} est indiquée sur la figure.

Pour les échantillons traités à 150 et 200 °C sous flux de vapeur d'eau (Figure IV. 22-D et E), les spectres RMN ^{13}C présentent deux résonances à 228 et -87,4 ppm associées respectivement aux carbones aromatiques CH et aux fonctions carboxylates. Ces spectres sont similaires à ceux enregistrés sur le HKUST-1 traités sous flux d'argon sec aux mêmes températures (Figure IV. 14-D et E). Ces observations indiquent que la structure du HKUST-1 est bien conservée suite à un traitement sous flux de vapeur à 150 et 200 °C. À l'inverse, les spectres ^{13}C des composés traités à 80 et 100 °C présentent de nombreuses résonances qui indiquent la formation de nouvelles phases. Cependant, l'attribution de l'ensemble des résonances observées semble assez délicate, et nécessite d'autres expériences pour être menée à bien.

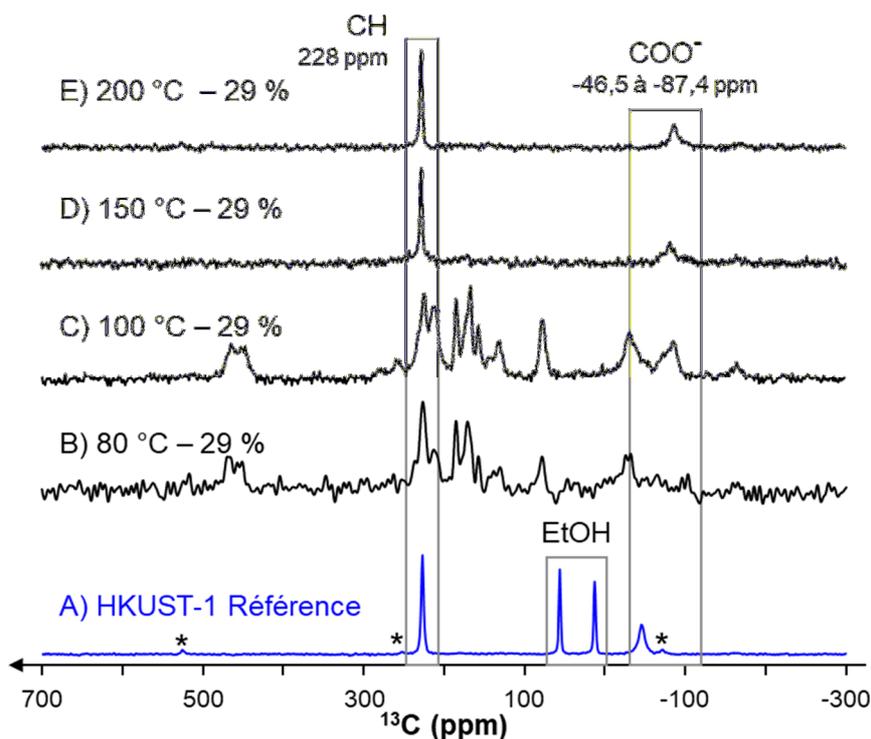


Figure IV. 22- Comparaison des spectres RMN ^{13}C écho de spin enregistrés ($\tau = 66,6 \mu\text{s}$) A) sur le HKUST-1 de référence, obtenu après synthèse et sur le HKUST-1 traité sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant 24 h à B) 80 °C, C) 100, D) 150 et E) 200 °C. Un découplage ^1H TPPM-15 a été employé pendant l'acquisition. Les paramètres RMN sont identiques à ceux donnés dans la Figure IV. 15. L'attribution des spectres est indiquée sur la figure et les * indiquent les bandes de rotations. Le site C_α des carbones quaternaires du ligand (853 ppm) n'est pas représenté pour les raisons évoquées dans le paragraphe 4.4.1.

6.6. Discussion

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie 6 (couleurs des échantillons, MEB, surface spécifique, DRX sur poudre, IR, RMN des solides) indique que les effets destructeurs de la vapeur d'eau sont plus importants autour de 100 °C. À cette température, les molécules d'eau peuvent se condenser dans les pores du matériau et interagissent alors fortement avec la structure. De plus, dans ces conditions, la température semble favoriser l'hydrolyse des liaisons entre les fonctions carboxylates et les atomes de cuivre. Au-dessus de 150 °C, l'interaction entre l'eau et la structure du HKUST-1 est plus modérée, ce qui limite l'action de l'eau sur la charpente hybride. Enfin, à 200 °C, la température est suffisamment élevée afin de complètement inhiber les interactions entre l'eau avec la charpente du MOF et donc le processus de décomposition ne peut débuter.

7. Cinétique de décomposition du HKUST-1 à 100 °C sous flux de vapeur d'eau

Une étude de la cinétique de décomposition du MOF à 100 °C a été réalisée. Tout comme dans les paragraphes 5 et 6, cette étude s'est basée sur une série de sept échantillons (en plus du HKUST-1 de départ). Ces derniers ont été exposés à 100 °C à un flux de vapeur

d'eau ($D_m(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $D_V(\text{Ar}) = 15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 29 % de vapeur d'eau) pendant une durée comprise entre 30 min et 24 h.

7.1. MEB

Les photographies et les clichés MEB des échantillons traités à 100 °C sous flux de vapeur pendant une durée comprise entre 30 min et 24 h sont regroupés dans la Figure IV. 23.

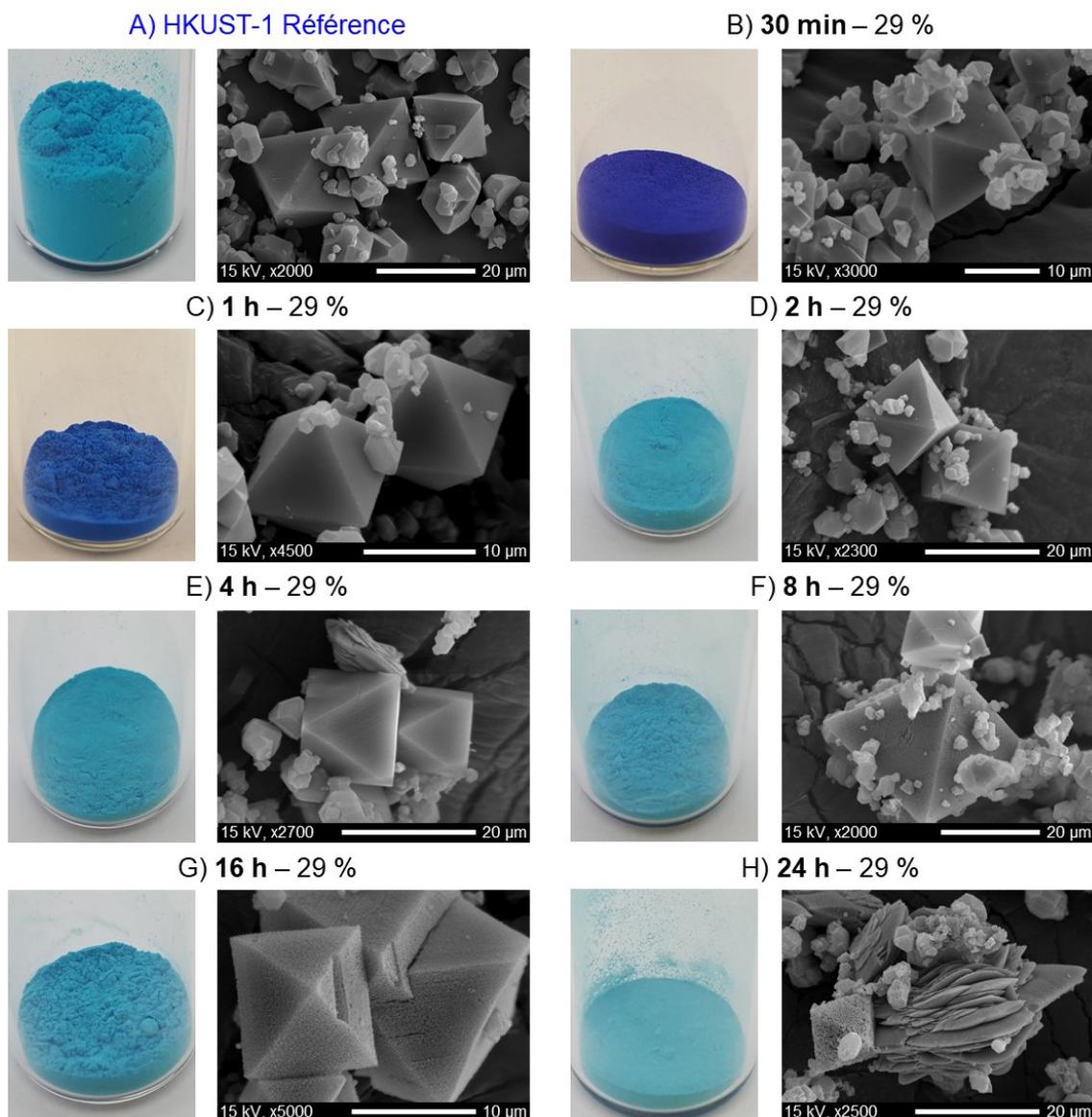


Figure IV. 23- Photographies et clichés MEB du A) HKUST-1 de départ et après traitement à 100 °C sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant : B) 30 min, C) 1, D) 2, E) 4, F) 8, G) 16 et H) 24 h.

Jusqu'à 1 h d'exposition à un flux de vapeur à 100 °C (Figure IV. 23-B et C), les cristaux présentent une couleur bleu foncé typique du HKUST-1 déshydraté. Après 2 h (Figure IV. 23-D à H), ces derniers retrouvent une couleur bleu clair qui indique une réhydratation du matériau. Les clichés MEB indiquent que la géométrie octaédrique des cristaux de HKUST-1 est conservée jusqu'à 16 h de traitement sous flux de vapeur à 100 °C (Figure IV. 23-A à F). Cependant, dès 8 h (Figure IV. 23-F), la surface des cristaux présente des

signes d'endommagements (fissures et état de surface altérée) bien que la géométrie octaédrique persiste. Après 24 h (Figure IV. 23- H), de nouveaux cristaux sous forme de plaquettes apparaissent et traduisent la formation d'au moins une nouvelle phase au sein de l'échantillon. En parallèle, les quelques cristaux octaédriques de HKUST-1 encore visibles présentent un état de surface fortement altéré, caractéristique d'un endommagement sévère du matériau.

7.2. DRX

Le suivi *ex-situ* des échantillons traités à 100 °C sous flux de vapeur d'eau (29 %) est présenté dans la Figure IV. 24.

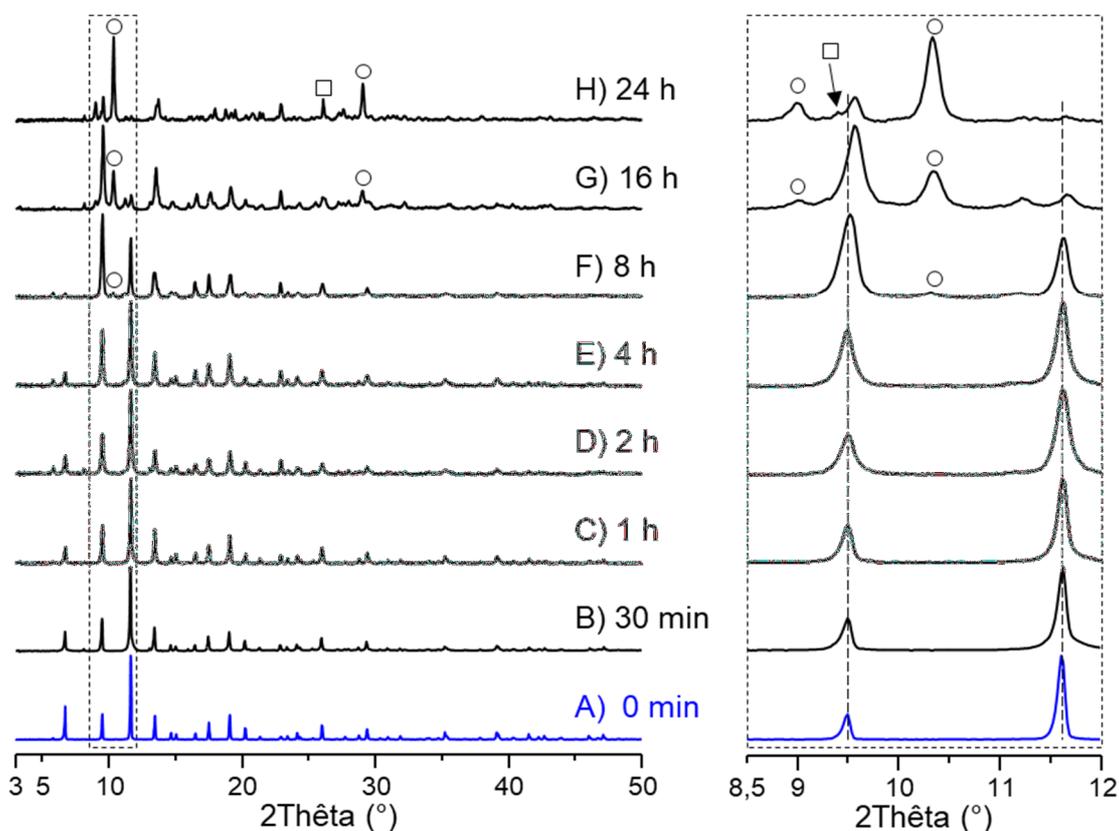


Figure IV. 24- Comparaison des DRX sur poudre *ex-situ* du composé A) HKUST-1 avant (0 min, en bleu) et après traitement à 100 °C sous flux de vapeur d'eau (29 %) en fonction de la durée d'exposition : B) 30 min, C) 1, D) 2, E) 4, F) 8, G) 16 et H) 24 h (pas de 0,02°, 20 min, λ_{Cu}). Les réflexions principales des phases $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$ et $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]^{38}$ sont indiquées respectivement par des ronds et des carrés. Un agrandissement de la région 8,5° à 12° (2θ) est visible sur la partie droite de la figure.

Entre 30 min et 1 h de traitement (Figure IV. 24-B et C), les diffractogrammes enregistrés sont similaires à celui obtenu sur le HKUST-1 de référence (Figure IV. 24-A). À 2 h, la signature de l'échantillon est très proche du composé de départ et seul un nouveau pic apparaît à 5,8° (2θ). Cette nouvelle réflexion est liée à l'état d'hydratation du matériau et (i) croît lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente, mais (ii) disparaît lorsque le MOF est totalement hydraté.^{15,17,25} De 4 à 8 h (Figure IV. 24-E et F), ce pic caractéristique de l'hydratation partielle du HKUST-1 est toujours présent, mais sa largeur à mi-hauteur

augmente. À partir de 8 h (Figure IV. 24-F), deux nouvelles réflexions sont visibles à $2\theta = 9,6^\circ$ et $10,3^\circ$. Cette dernière est attribuée à la phase $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$ alors que la première est attribuée à une phase non-identifiée et déjà discutée dans le paragraphe 6. Après 16 h (Figure IV. 24-G), la DRX sur poudre présente un mélange de phases composé de $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$, de la phase inconnue et de trace de HKUST-1. A 24 h (Figure IV. 24-H), le HKUST-1 n'est plus visible en DRX, $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$ représente la phase majoritaire et se trouve sous forme de plaquettes enchevêtrées (Figure IV. 23- H). De plus, la quantité de phase inconnue ($2\theta = 9,6^\circ$) dans le mélange diminue, alors qu'une nouvelle phase $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]^{38}$ est détectée ($2\theta = 9,4^\circ$ et 26°).

7.3. Adsorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenus sont présentées dans la Figure IV. 25.

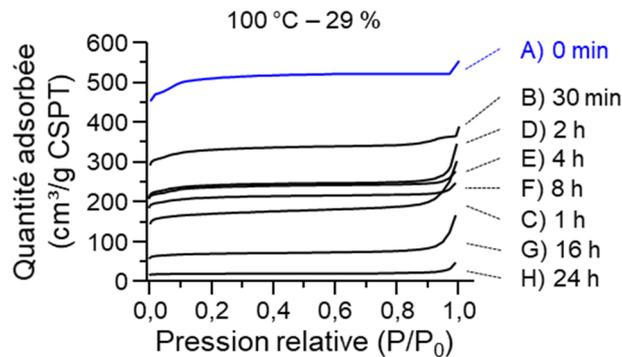


Figure IV. 25- Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans A) le HKUST-1 avant (0 min, en bleu) et après traitement sous flux de vapeur d'eau (29 %) à 100 °C en fonction de la durée d'exposition : B) 30 min, C) 1 h, D) 2 h, E) 4 h, F) 8 h, G) 16 h et H) 24 h.

L'évolution des surfaces BET obtenues a été tracée en fonction de la durée d'exposition à la vapeur d'eau à 100 °C dans la Figure IV. 26.

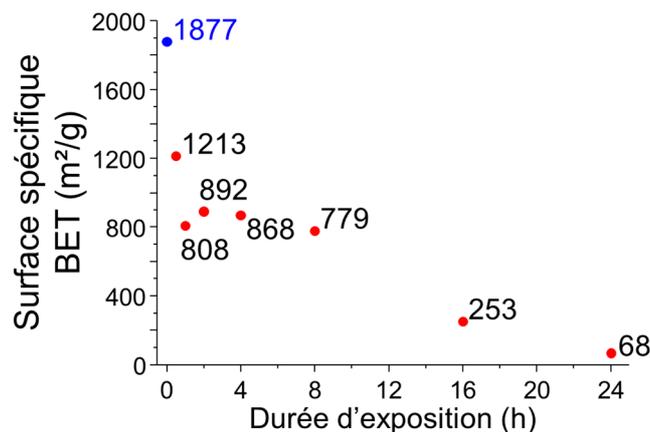


Figure IV. 26- Evolution de la surface spécifique BET en fonction de la durée d'exposition pour les échantillons traités sous flux de vapeur d'eau (29 %, ronds rouges) à 100 °C. Le 1^{er} point (rond bleu, $S_{\text{BET}} = 1877 \text{ m}^2/\text{g}$) représente la valeur de la surface spécifique obtenue pour le HKUST-1 avant traitement (soit 0 min).

La décomposition du HKUST-1 lors de son traitement sous vapeur d'eau à 100 °C est confirmée par la diminution progressive de la surface spécifique (Figure IV. 26). Après seulement 30 min d'exposition, le matériau est déjà fortement endommagé par rapport au composé sans traitement ($S_{\text{BET}} = 1213 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Delta S_{\text{BET}} = -35,4 \%$). Puis, de 1 à 8 h la porosité du matériau atteint un palier ($S_{\text{BET}} \approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Delta S_{\text{BET}} = -57,4 \%$) avant de décroître de nouveau pour finir à $S_{\text{BET}} = 68 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\Delta S_{\text{BET}} = -96,4 \%$) après 24 h d'exposition.

7.4. IR

L'évolution des spectres IR enregistrés sur le HKUST-1 traités à 100 °C en fonction de la durée d'exposition à la vapeur d'eau est présentée dans la Figure IV. 27.

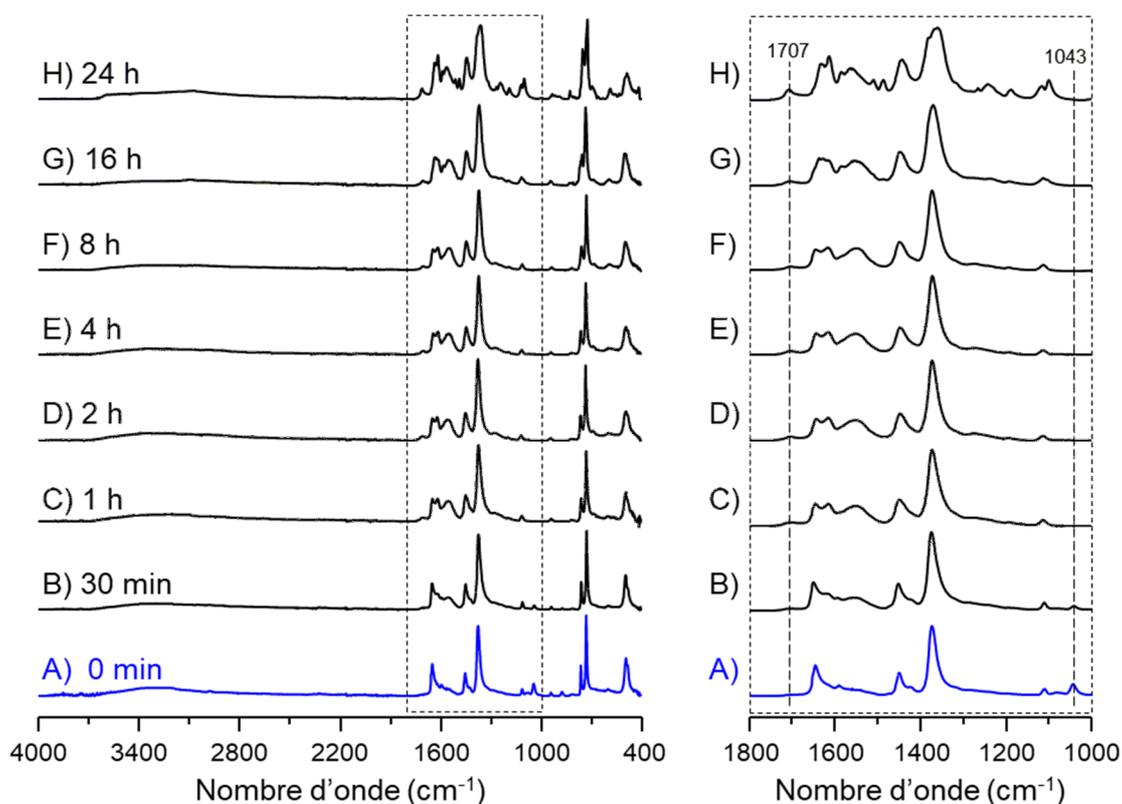


Figure IV. 27- Comparaison des spectres IR du A) HKUST-1 avant traitement (0 min) et après traitement à 100 °C sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant B) 30 min, C) 1, D) 2, E) 4, F) 8, G) 16 et H) 24 h. Les spectres correspondent à la moyenne de 10 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Un agrandissement de la région 1800-1000 cm⁻¹ est visible sur la partie droite de la figure.

De façon générale, l'augmentation de la durée du traitement induit des variations d'intensité de certaines bandes (1043 cm⁻¹ et 1549 cm⁻¹ notamment), ainsi que l'apparition de nouvelles bandes à 1707 cm⁻¹ et autour de 1700 et 1600 cm⁻¹. La bande à 1043 cm⁻¹ a été attribuée précédemment à l'éthanol et à sa liaison C-O connectée au cuivre. Après 30 min d'exposition à la vapeur (Figure IV. 27-B), la diminution de son intensité indique une partielle évacuation de EtOH. La vibration autour de 1549 cm⁻¹, précédemment assignée à l'eau physisorbée liée au cuivre, augmente en intensité, et révèle le caractère hydrophile du HKUST-1. De plus, l'apparition d'une nouvelle bande à 1707 cm⁻¹, correspondant au

mouvement d'élongation de la fonction acide carboxylique libre, indique la rupture de la liaison entre les ions Cu^{2+} et le ligand BTC dès 30 min. L'évacuation rapide de l'éthanol contenu dans la porosité du HKUST-1 est confirmée après 1 h par la disparition de la bande à 1043 cm^{-1} (Figure IV. 27-C). L'augmentation de l'intensité de la bande située à 1707 cm^{-1} avec la durée du traitement confirme alors l'endommagement de la structure et explique la diminution de la porosité du matériau. De plus, lors de l'augmentation de la durée du traitement, un décalage de la bande attribuée à l'élongation de la liaison (490 cm^{-1}) entre le centre métallique et la fonction carboxylate est observé, ainsi que des pics additionnels autour de 1700 et 1600 cm^{-1} . Ces observations sont en accord avec la formation de nouvelles phases déjà observées par DRX.

7.5. RMN

7.5.1. RMN 1D ^1H et ^{13}C

Le spectre RMN ^1H du HKUST-1 traité à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min (Figure IV. 28-B) présente les mêmes résonances que le HKUST-1 de départ. En effet, deux signaux à $-2,7$ et $2,2\text{ ppm}$ proviennent des protons de l'éthanol (CH_3 et CH_2 , respectivement) piégés dans la porosité du MOF. Les deux autres signaux à 7 et $9,5\text{ ppm}$ sont attribués respectivement aux protons aromatiques H_{ar} de la structure et aux molécules d'eau présentes dans les pores (site $\text{H}_2\text{O-III}$). Les sites correspondants à de l'éthanol diminuent en intensité avec le temps (élimination du solvant). Après 30 min, le site $\text{H}_2\text{O-III}$ s'est déplacé vers des valeurs de déplacements chimiques isotropes plus élevées et présente une intensité plus faible par rapport à celle du site H_{ar} du HKUST-1 de départ. Ces modifications suggèrent donc l'évacuation d'une portion de l'eau et de l'éthanol contenus dans la porosité du matériau. Cependant, la conservation du signal à 7 ppm indique que cette désorption de l'eau et de l'éthanol n'affecte pas la structure du HKUST-1. Après 1 h d'exposition (Figure IV. 28-C), l'intensité du signal $\text{H}_2\text{O-III}$ est fortement réduite et indique que l'eau est d'abord évacuée de la porosité du HKUST-1 par le traitement à $100\text{ }^\circ\text{C}$ sous flux de vapeur. De plus, l'important élargissement du signal des H_{ar} indique une augmentation du désordre structural autour des protons aromatiques. Au bout de 2 h (Figure IV. 28-D), le spectre ^1H consiste en une résonance large qui s'étend de -5 à 20 ppm et résulte d'une superposition de plusieurs signaux. En particulier, les intensités autour des déplacements chimiques isotropes des sites $\text{H}_2\text{O-I}$ et $\text{H}_2\text{O-II}$ augmentent par rapport aux intensités obtenues sur le spectre enregistré sur le matériau exposé 1 h au flux de vapeur. Ces augmentations indiquent que des molécules d'eau provenant du flux de vapeur sont coordonnées aux centres métalliques du HKUST-1 pour des temps d'exposition de 2 h ou plus. Ainsi, à $100\text{ }^\circ\text{C}$, le flux de vapeur d'eau déshydrate le matériau jusqu'à 1 h d'exposition, puis le réhydrate lorsque cette durée augmente à 2 h. De plus, cette résonance large présente des épaulements à $-1,8$, $1,7$, $14,5$ et 20 ppm . Ces épaulements peuvent provenir de signaux RMN ^1H de l'acide trimésique (H_3BTC), formé par l'hydrolyse de la liaison entre les fonctions carboxylates et les ions Cu^{2+} , ainsi que par la présence des nouvelles phases :

$[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$ et la phase inconnue discutée précédemment (Figure IV. 24, $2\theta = 9,6^\circ$). Lorsque la durée d'exposition du HKUST-1 au flux de vapeur à 100°C augmente (Figure IV. 28-E à G), l'intensité de ces quatre signaux RMN augmentent par rapport à celle du site H_{ar} . Ces observations sont concomitantes avec la décomposition de la structure HKUST-1 et la formation de nouvelles phases. L'intensité relative des signaux résonnant à $-1,5$ et 20 ppm diminue après 24 h d'exposition (Figure IV. 28-H) alors que l'intensité des signaux à 1 et 10 ppm augmente. Au vu des résultats obtenus en DRX sur poudre (Figure IV. 24-H), les signaux situés à $-1,5$ et 20 ppm pourraient être liés à la phase inconnue, alors que ceux à 1 et 10 ppm proviendraient de la phase $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$.

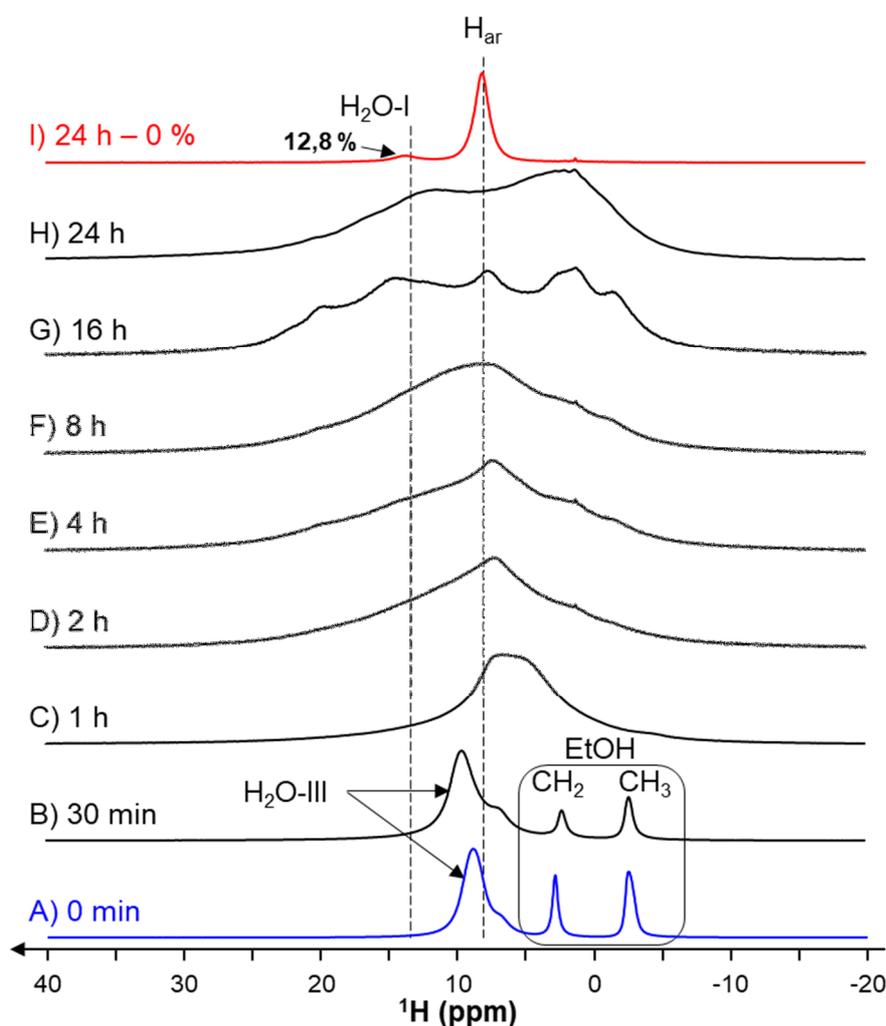


Figure IV. 28- Comparaison des spectres RMN ^1H DEPTH³⁴ enregistrés A) sur le HKUST-1 de référence (0 min), et traité à 100°C sous flux de vapeur d'eau pendant B) 30 min, C) 1, D) 2, E) 4, F) 8, G) 16 et H) 24 h. I) Le spectre de l'échantillon traité 24 h à 100°C sous flux d'argon sec est également présenté en rouge. Les paramètres RMN sont identiques à ceux détaillés dans la Figure IV. 14. Dans le spectre I) la fraction d'intensité restante du signal attribué au site $\text{H}_2\text{O-I}$ par rapport au site H_{ar} est indiquée sur la figure.

La Figure IV. 29 présente l'évolution des spectres RMN ^{13}C du HKUST-1 en fonction de la durée de l'exposition, à 100°C sous flux de vapeur d'eau.

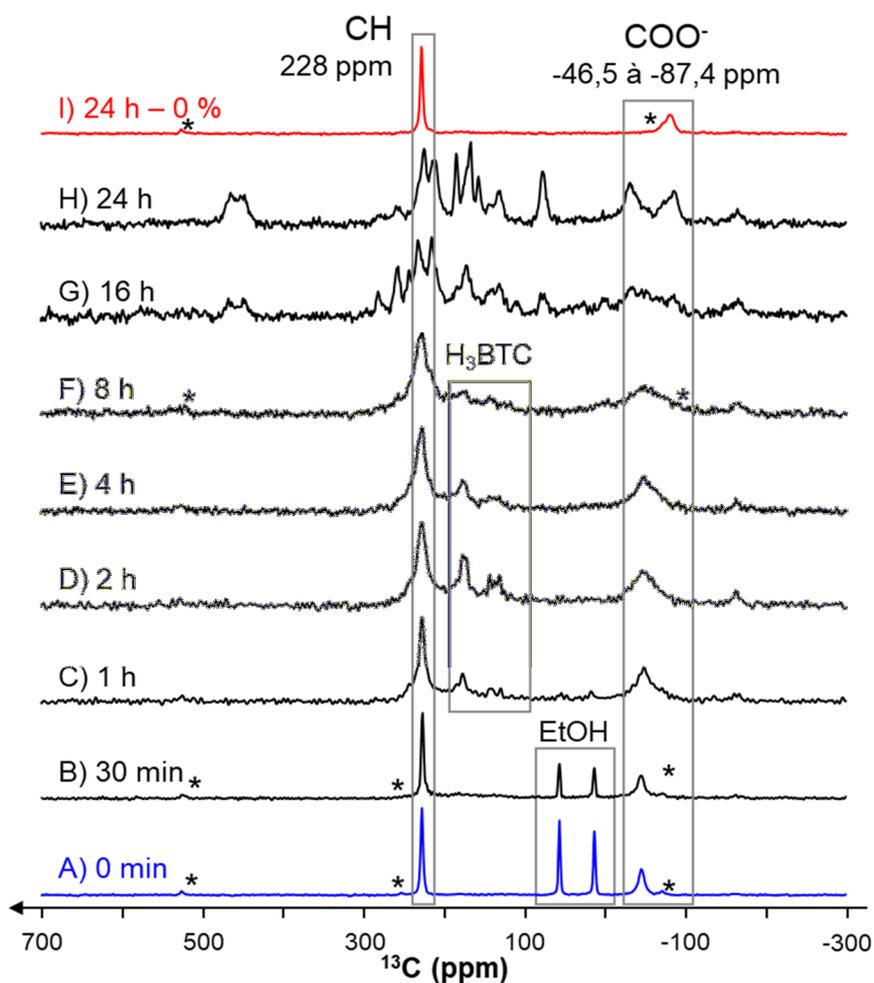


Figure IV. 29- Comparaison des spectres RMN ^{13}C écho de spin ($\tau = 66,6 \mu\text{s}$) enregistrés A) sur le HKUST-1 de référence (0 min), et traité à 100°C sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant B) 30 min, C) 1, D) 2, E) 4, F) 8, G) 16 et H) 24 h. Le spectre de l'échantillon traité 24 h à 100°C sous flux d'argon sec est également présenté en rouge. Les paramètres RMN sont identiques à ceux détaillés dans la Figure IV. 15. Les * indiquent les bandes de rotations. Le site C_α des carbones quaternaires du ligand (853 ppm) n'est pas représenté pour les raisons évoquées dans le paragraphe 4.4.1.

Après 30 min de traitement, le spectre RMN ^{13}C de l'échantillon traité sous flux de vapeur reste très proche de celui enregistré sur le matériau de départ (Figure IV. 29-B). Seule une légère diminution de l'intensité des sites associés à l'éthanol est observée et coïncide avec l'évacuation de ce solvant, également observée sur le spectre ^1H (Figure IV. 28-B). À la suite d'une exposition de 1 h au flux de vapeur (Figure IV. 29-C), de nouveaux signaux apparaissent à 138 et 174 ppm. Ces derniers sont attribués à l'acide trimésique issu de la décomposition du MOF et suffisamment éloigné des ions Cu^{2+} pour ne pas subir de décalage de déplacement chimique dû au paramagnétisme. De plus, l'intensité de ces signaux est maximale après 2 h de traitement (Figure IV. 29-D) puis décroît jusqu'à 8 h (Figure IV. 29-F). Après 16 h de traitement, de nouveaux pics sont observés en RMN ^{13}C dans la région -40 à 460 ppm. L'ensemble de ces nouvelles résonances est indexé dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3- Liste des nouveaux sites ^{13}C observés dans l'échantillon de HKUST-1 traité 24 h à un flux de vapeur d'eau (29 %) à 100 °C. L'attribution proposée est liée à la variation des intensités des signaux observés après 24 h, par rapport à celles observées après 16 h (voir texte).

Phase inconnue		$[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$			
$\delta_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$ (ppm)		$\delta_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$ (ppm)			
110	243	-84	134	173	456
216	258	-32	157	184	
232	282	77	167	225	

Pour une durée d'exposition de 24 h, les intensités relatives des pics situés à 110, 216, 232, 243, 258 et 282 ppm diminuent, alors que celles des signaux situés à -84, -32, 77, 134, 157, 167, 173, 184, 225 et 456 ppm augmentent. Ainsi, suite aux observations faites en DRX sur poudre (Figure IV. 24-H), le premier groupe de signaux peut être attribué à la phase inconnue alors que le second groupe pourrait être relié à la phase $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$. Ce comportement indique donc un réarrangement possible du H_3BTC libéré initialement, pour former des trimésates de cuivre telles que les phases $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{20}$ et $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]^{38}$ identifiées en DRX sur poudre (Figure IV. 24-H).

7.5.1. RMN 2D : TEDOR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En parallèle des spectres RMN 1D ^1H et ^{13}C , des corrélations TEDOR 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrées sur le HKUST-1 traité sous flux de vapeur à 100 °C pendant 16 et 24 h (Figure IV. 30).

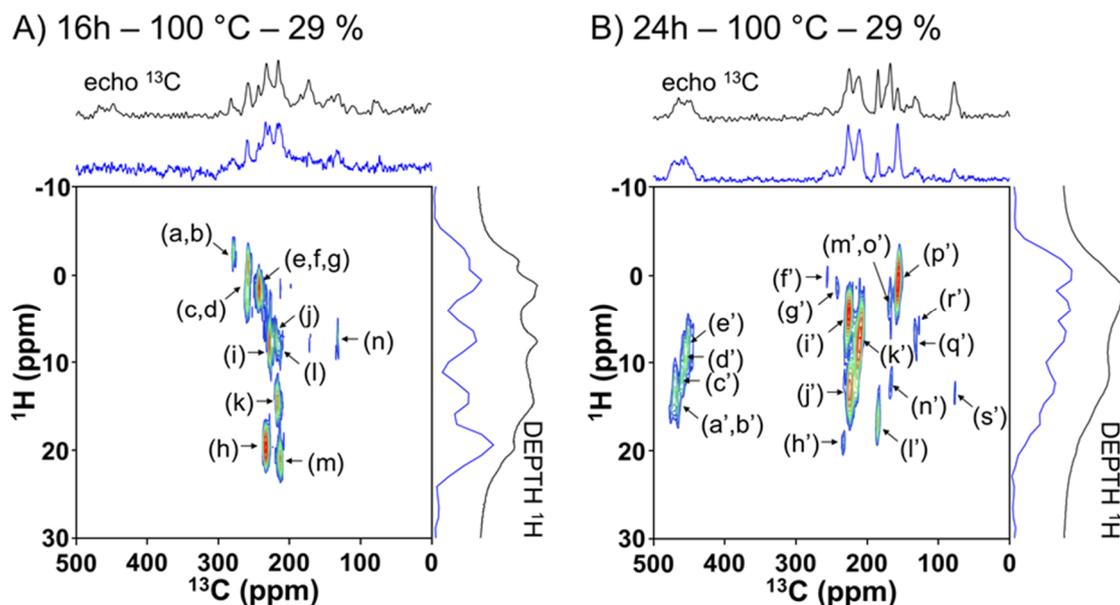


Figure IV. 30- Spectres TEDOR 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du HKUST-1 traité à 100 °C sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant A) 16 et B) 24 h enregistrées à $B_0 = 9,4$ T avec $\nu_{\text{R}} = 30$ kHz, $\tau_{\text{RD}} = 50$ ms, NS = 81920, $t_{\text{exp}} = 64$ h. Les projections de la dimension directe (^{13}C) et indirecte (^1H), sont représentées en bleu. Les spectres ^1H DEPTH et écho ^{13}C des échantillons respectifs sont représentés en noir.

Chapitre IV - Etude de la stabilité du HKUST-1 :
effet de la vapeur d'eau et de la température

Ces dernières présentent de nombreuses corrélations entre (i) 130 et 280 ppm pour le spectre après 16 h et (ii) entre 77 et 471 ppm. Les listes des corrélations observées pour des durées de traitement de 16 h et 24 h se trouvent dans le Tableau IV. 4. L'attribution de l'ensemble de ces résonances est toujours en cours et n'est pas aisée en raison du mélange de phases ainsi qu'au caractère paramagnétique du cuivre. Néanmoins, ces résultats confirment les observations faites en RMN 1D ^{13}C concernant la formation de nouvelles phases pour des durées de traitement sous flux de vapeur supérieures à 16 h.

Tableau IV. 4- Liste des déplacements chimiques isotropes des corrélations observées dans les spectres TEDOR 2D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du HKUST-1 traitées à 100 °C sous flux de vapeur d'eau (29 %) pendant A) 16 et B) 24 h et présentées dans la Figure IV. 30.

A) Echantillon traité 16 h à 100 °C sous 29 % de vapeur			B) Echantillon traité 24 h à 100 °C sous 29 % de vapeur		
Site	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)	Site	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)
a	279,3	-2,9	a'	470,4	12,9
b	277,2	-2,9	b'	465,6	13,9
c	260,9	0,7	c'	460,2	11,2
d	257,7	-1,7	d'	455,3	8,8
e	242,5	0,7	e'	452,7	7,2
f	238,6	0,7	f'	256,6	-0,5
g	235,4	0,7	g'	242,5	0,7
h	233,2	19,4	h'	233,8	19,4
i	228,2	7,7	i'	226,2	4,2
j	218,0	6,5	j'	224,9	12,4
k	216,7	13,6	k	210,4	6,5
l	213,5	7,7	l'	185,7	17,1
m	212,4	20,6	m'	169,5	3,0
n	131,8	6,5	n'	167,3	12,4
			o'	166,9	5,3
			p'	156,9	-0,5
			q'	131,8	6,5
			r'	127,5	5,3
			s'	77,2	13,5

7.6. Discussion

L'aspect de la poudre ainsi que les caractérisations par spectroscopie IR et RMN montrent qu'après 30 min, de traitement à 100 °C sous flux de vapeur d'eau, l'éthanol et l'eau contenus dans les pores du HKUST-1 sont évacués. L'adsorption d'azote à 77 K indique quant à elle une diminution de 35,4 % de la surface spécifique du matériau. Une telle diminution résulte de l'hydrolyse des liaisons entre les fonctions carboxylates du ligand BTC et les ions Cu^{2+} des dimères de cuivre, conduisant à l'effondrement de la charpente du MOF. Après 1 h, l'IR et la RMN ^{13}C indiquent la présence d'acide trimésique (H_3BTC) dans l'échantillon. Celui-ci est libéré par l'hydrolyse de la liaison entre les fonctions carboxylates et les dimères de cuivre constituant la structure du HKUST-1. Lorsque la durée du traitement atteint 8 h, la DRX sur poudre indique la formation d'une phase

crystalline inconnue ainsi que de la phase $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$.²⁰ Après 16 h de traitement, la décomposition plus avancée du HKUST-1 conduit à une augmentation de la proportion de nouvelles phases rencontrées à 8 h et à une diminution conjointe de la porosité de l'échantillon. A la durée maximale de 24 h de traitement effectué sur le HKUST-1, la proportion de phase inconnue a diminué au profit de la formation des phases $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ²⁰ et $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]$,³⁸ ainsi que d'une nouvelle diminution de la surface spécifique.

Cette étude cinétique indique donc qu'un traitement sous vapeur d'eau (29 %) à une température de 100 °C induit, dès 30 min, une hydrolyse des liaisons entre les fonctions carboxylates et le cuivre qui conduit à la formation de fonctions acides carboxyliques non coordonnées. A cette température et en présence d'eau apportée par le flux de vapeur, ces traces d'acide trimésique vont réagir à nouveau avec le cuivre présent, afin de former de nouvelles phases cristallines de type trimésate de cuivre.

La phase $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ²⁰ possède un réseau 3D basé sur des chaînes infinies, composées de cuivre en environnement pyramidal $\text{CuO}_3(\text{OH})_2$ et octaédrique $\text{CuO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, liées entre elles par le ligand trimésate. Dans cette structure, le cuivre est pentacoordiné par le ligand trimésate. En effet, la première fonction carboxylate adopte un mode de chélation du cuivre, la seconde conserve son mode de connexion pontant deux atomes de cuivre (bidenté) et enfin la dernière présente un mode de connexion monodenté. Lors de ce réarrangement structural, une seule liaison Cu-O-C est rompue et le ligand trimésate reste lié à cinq atomes de cuivre. Lors de la poursuite de la réaction d'hydrolyse, une seconde phase cristalline apparaît. Celle-ci a été identifiée comme étant le polymère de coordination monodimensionnel $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]$.³⁸ Dans cette structure, le cuivre est coordonné par de nombreuses molécules d'eau et se trouve dans une pyramide à base carrée $\text{CuO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ qui empêche la formation de nouvelles liaisons avec le ligand trimésate. En effet, ce dernier est seulement lié à deux atomes de cuivre dans un mode de connexion monodenté.

Ces différentes transformations structurales indiquent la substitution progressive des fonctions carboxylates autour du centre métallique Cu par des ligands de type hydroxo/aqua lorsque la quantité d'eau augmente. Ce mécanisme d'endommagement est schématisé dans la Figure IV. 31.

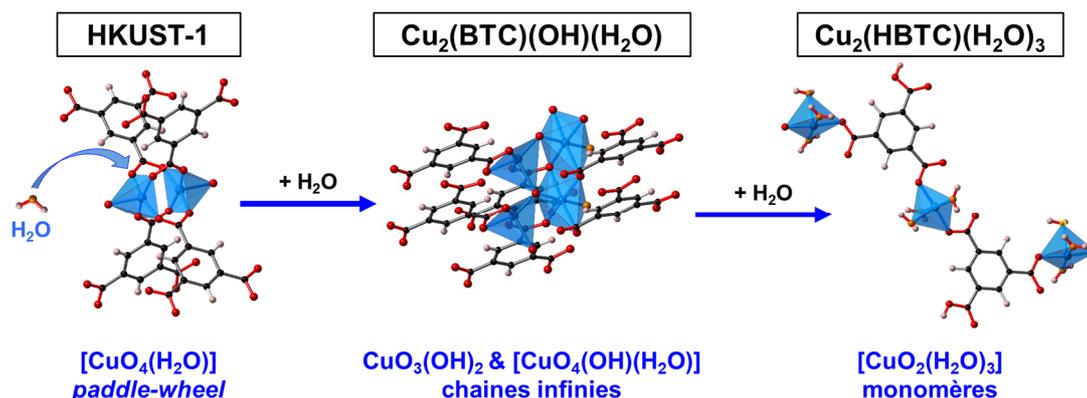


Figure IV. 31- Illustration du processus de décomposition du HKUST-1 à 100 °C sous vapeur d'eau, déduit à partir des phases cristallines identifiées.

8. Conclusion

L'une des principales limitations des matériaux poreux de type *Metal-Organic Framework* reste leur faible stabilité en présence d'eau. Dans le cas de solution aqueuse, il a été prouvé dans la littérature que l'augmentation de la température accélère la dégradation des structures^{8,12,23,39} et que celle-ci est provoquée principalement par l'hydrolyse de la liaison connectant le ligand organique aux entités inorganiques constitutives de la charpente hybride du matériau. Cette conclusion était couramment transposée à la vapeur d'eau assumant que les hautes températures favoriseraient la destruction du MOF. Dans ce chapitre, il a été prouvé que le comportement du composé HKUST-1 ne suit pas cette tendance. En effet, le matériau reste inaltéré par une combinaison de haute température et de vapeur d'eau (200 °C, flux à 29 % de vapeur d'eau). À l'inverse, des conditions plus douces (100 °C, 29 % de vapeur d'eau dans le flux) engendrent l'effondrement de la structure. La destruction de celle-ci est maximale au point d'ébullition de l'eau et permet alors la précipitation de nouveaux trimésates de cuivre. Cette observation indique que la haute température (200 °C) inhibe l'adsorption de l'eau au niveau du centre métallique et limite ainsi le processus d'hydrolyse de la structure. Cette conclusion implique alors que des composés de type MOF qui sont dénigrés en raison de leur apparente faible stabilité à l'eau à température ambiante pourraient trouver de nouvelles applications à plus hautes températures.

Ces résultats apparaissent alors très prometteurs dans le cas d'une utilisation industrielle des MOF et ouvrent de nouvelles perspectives dans le cas de procédés impliquant de hautes températures et de la vapeur d'eau telle que la catalyse ou bien dans la gestion d'accident nucléaire.

9. Bibliographie

- (1) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier, Ed.; Elsevier, 2006.
- (2) Yilmaz, B.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. *Chinese J. Catal.* **2012**, *33* (1), 3–10.
- (3) Fecheté, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catal. Today* **2012**, *189* (1), 2–27.
- (4) Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M. Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (20), 7342–7370.
- (5) García-Martínez, J.; Li, K.; Krishnaiah, G. A Mesostructured Y Zeolite as a Superior FCC Catalyst – from Lab to Refinery. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (97), 11841.
- (6) Petit, C. Present and Future of MOF Research in the Field of Adsorption and Molecular Separation. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2018**, *20*, 132–142.
- (7) Cejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, RSC Publis.; Cejka, J., Morris, R. E., Nachtigall, P., Eds.; Catalysis Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2017.
- (8) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5594–5617.
- (9) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851.
- (10) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1373–1382.
- (11) Gelfand, B. S.; Shimizu, G. K. H. Parameterizing and Grading Hydrolytic Stability in Metal–organic Frameworks. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (9), 3668–3678.
- (12) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (20), 10575–10612.
- (13) Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. a.; Willis, R. R. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (43), 15834–15842.
- (14) Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal–Organic Frameworks Exemplified by the Competitive Formation of [Cu₂(BTC)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(BTC)(OH)(H₂O)]. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (1–2), 121–127.
- (15) Singh, M. P.; Dhumal, N. R.; Kim, H. J.; Kiefer, J.; Anderson, J. A. Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal–Organic Framework Cu₃(BTC)₂. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (31), 17323–17333.
- (16) Gul-E-Noor, F.; Jee, B.; Pöppel, A.; Hartmann, M.; Himsl, D.; Bertmer, M. Effects of Varying Water Adsorption on a Cu₃(BTC)₂ Metal–Organic Framework (MOF) as Studied by ¹H and ¹³C Solid-State NMR Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (17), 7783.
- (17) Chui, S. S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, a G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂.2(H₂O)₃]_N. *Science* (80-.). **1999**, *283* (February), 1148–1150.
- (18) Grajciar, L.; Bludský, O.; Nachtigall, P. Water Adsorption on Coordinatively Unsaturated Sites in CuBTC MOF. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (23), 3354–3359.

- (19) Raof, J. B.; Hosseini, S. R.; Ojani, R.; Mandegar, S. MOF-Derived Cu/Nanoporous Carbon Composite and Its Application for Electro-Catalysis of Hydrogen Evolution Reaction. *Energy* **2015**, *90*, 1075–1081.
- (20) Chen, J.; Yu, T.; Chen, Z.; Xiao, H.; Zhou, G.; Weng, L.; Tu, B.; Zhao, D. Synthesis and Structure of a New 3D Porous Cu(II)–Benzene-1,3,5-Tricarboxylate Coordination Polymer, $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Lett.* **2003**, *32* (7), 590–591.
- (21) Al-Janabi, N.; Deng, H.; Borges, J.; Liu, X.; Garforth, A.; Siperstein, F. R.; Fan, X. A Facile Post-Synthetic Modification Method To Improve Hydrothermal Stability and CO_2 Selectivity of CuBTC Metal–Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (29), 7941–7949.
- (22) Todaro, M.; Buscarino, G.; Sciortino, L.; Alessi, A.; Messina, F.; Taddei, M.; Ranocchiaro, M.; Cannas, M.; Gelardi, F. M. Decomposition Process of Carboxylate MOF HKUST-1 Unveiled at the Atomic Scale Level. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (23), 12879–12889.
- (23) Bezverkhyy, I.; Ortiz, G.; Chaplais, G.; Marichal, C.; Weber, G.; Bellat, J. P. MIL-53(Al) under Reflux in Water: Formation of γ -AlO(OH) Shell and H_2BDC Molecules Intercalated into the Pores. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 156–161.
- (24) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed.; CRC Press, 2004.
- (25) Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, A.; Kirschhock, C. E. A. A.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A. A. Stability Improvement of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Metal–Organic Frameworks under Steaming Conditions by Encapsulation of a Keggin Polyoxometalate. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (28), 8037.
- (26) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (27) Álvarez, J. R.; Sánchez-González, E.; Pérez, E.; Schneider-Revueltas, E.; Martínez, A.; Tejeda-Cruz, A.; Islas-Jácome, A.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Structure Stability of HKUST-1 towards Water and Ethanol and Their Effect on Its CO_2 Capture Properties. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (28), 9192–9200.
- (28) Decoste, J. B.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Killops, K. L.; Browe, M. A.; Mahle, J. J. The Effect of Water Adsorption on the Structure of the Carboxylate Containing Metal–Organic Frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11922–11932.
- (29) Dhumal, N. R.; Singh, M. P.; Anderson, J. A.; Kiefer, J.; Kim, H. J. Molecular Interactions of a Cu-Based Metal–Organic Framework with a Confined Imidazolium-Based Ionic Liquid: A Combined Density Functional Theory and Experimental Vibrational Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (6), 3295–3304.
- (30) Dawson, D. M.; Jamieson, L. E.; Mohideen, M. I. H.; McKinlay, A. C.; Smellie, I. A.; Cadou, R.; Keddie, N. S.; Morris, R. E.; Ashbrook, S. E. High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy of the Paramagnetic Metal–Organic Frameworks, STAM-1 and HKUST-1. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (3), 919–929.
- (31) Gul-E-Noor, F.; Michel, D.; Krautscheid, H.; Haase, J.; Bertmer, M. Time Dependent Water Uptake in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF: Identification of Different Water Adsorption States by ^1H MAS NMR. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 8–13.
- (32) Gul-E-Noor, F.; Mendt, M.; Michel, D.; Pöpl, A.; Krautscheid, H.; Haase, J.; Bertmer, M. Adsorption of Small Molecules on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and $\text{Cu}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{BTC})_2$

- Metal–Organic Frameworks (MOF) As Studied by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (15), 7703–7712.
- (33) Peterson, G. W.; Wagner, G. W.; Balboa, A.; Mahle, J.; Sewell, T.; Karwacki, C. J. Ammonia Vapor Removal by $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and Its Characterization by MAS NMR. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (31), 13906–13917.
- (34) Cory, D. G.; Ritchey, W. M. Suppression of Signals from the Probe in Bloch Decay Spectra. *J. Magn. Reson.* **1988**, *80* (1), 128–132.
- (35) Kervern, G.; Pintacuda, G.; Zhang, Y.; Oldfield, E.; Roukoss, C.; Kuntz, E.; Herdtweck, E.; Basset, J.-M.; Cadars, S.; Lesage, A.; et al. Solid-State NMR of a Paramagnetic DIAD-Fe(II) Catalyst: Sensitivity, Resolution Enhancement, and Structure-Based Assignments. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (41), 13545–13552.
- (36) Wickramasinghe, N. P.; Ishii, Y. Sensitivity Enhancement, Assignment, and Distance Measurement in ^{13}C Solid-State NMR Spectroscopy for Paramagnetic Systems under Fast Magic Angle Spinning. *J. Magn. Reson.* **2006**, *181* (2), 233–243.
- (37) Gullion, T.; Schaefer, J. Rotational-Echo Double-Resonance NMR. *J. Magn. Reson.* **1989**, *81* (1), 196–200.
- (38) Pech, R.; Pickardt, J. Catena $-\mu$ -[1,3,5-Benzenetricarboxylato⁽²⁻⁾]-Copper(II). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44* (6), 992–994.
- (39) Wang, C.; Liu, X.; Keser Demir, N.; Chen, J. P.; Li, K. Applications of Water Stable Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (18), 5107–5134.

Chapitre V

Méthodologie RMN : comparaison des
séquences *D-R-INEPT* et *PRESTO*

Chapitre V - Méthodologie RMN : comparaison des séquences *D-R-INEPT* et *PRESTO*

1. Introduction

Ce chapitre résume, sous la forme d'une publication scientifique soumise au *Journal of Magnetic Resonance – Elsevier*, un développement méthodologique de la séquence *D-R-INEPT*. Cette séquence permet de transférer l'aimantation des protons vers les noyaux quadripolaires. L'efficacité de cette séquence a été comparée à celle de la séquence *PRESTO* récemment introduite pour le transfert d'aimantation des protons vers les noyaux quadripolaires dans les expériences *DNP-RMN*. Cette comparaison se base (i) sur des simulations de dynamique de spins réalisées à l'aide du logiciel *SIMPSON* et (ii) sur des spectres expérimentaux enregistrés sur différents composés modèles.

Après un rapide tour d'horizon des différentes expériences RMN disponibles pour le transfert d'aimantation entre protons et noyaux quadripolaires, les séquences d'impulsions *PRESTO* et *D-R-INEPT* sont détaillées avec leurs analyses théoriques respectives.

La comparaison de ces séquences a ensuite été effectuée à deux vitesses MAS différentes ($\nu_R = 20$ ou 60 kHz) et à haut champ magnétique ($B_0 = 18,8$ T). Dans un premier temps, des simulations de dynamique de spins réalisées avec le logiciel *SIMPSON* ont permis d'évaluer l'influence de différents paramètres sur l'efficacité des transferts d'aimantation :

- Le temps de recouplage,
- Le déplacement chimique isotrope ^1H (δ_{iso}),
- L'anisotropie de déplacement chimique du proton (CSA),
- L'inhomogénéité de champs RF,
- Les fluctuations de la vitesse de rotation (MAS),
- Les couplages dipolaires ^1H - ^1H .

Ces paramètres ont été étudiés pour différentes valeurs de couplages dipolaires hétéronucléaires ^1H - ^{13}C . Ce couple de spin a été choisi afin de réduire le temps de calcul nécessaire avec *SIMPSON*, les simulations dans le cas d'un noyau quadripolaire pouvant être significativement plus longues.

Dans un second temps, les méthodes *PRESTO* et *D-R-INEPT* ont été comparées expérimentalement dans deux cas : (i) le transfert $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ dans un phosphate d'aluminium microporeux, l' $\text{AlPO}_4\text{-14}$ et (ii) le transfert $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ pour une silice enrichie ^{17}O .

Magnetization transfer from protons to quadrupolar nuclei in solid-state NMR using PRESTO or dipolar-mediated refocused INEPT methods

Raynald Giovine,¹ Julien Trébosc,¹ Frédérique Pourpoint,¹ Olivier Lafon,^{1,2*} Jean-Paul Amoureux^{1,3*}

¹ Univ. Lille, CNRS, UMR 8181, UCCS: Unit of Catalysis and Chemistry of Solids, F-59000 Lille, France.

² IUF, Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75231 Paris, France.

³ Bruker France, 34 rue de l'Industrie, F-67166 Wissembourg, France.

Abstract. In solid-state NMR spectroscopy, the through-space transfer of magnetization from protons to quadrupolar nuclei is employed to probe proximities between those isotopes. Furthermore, such transfer, in conjunction with Dynamic Nuclear Polarization (DNP), can enhance the NMR sensitivity of quadrupolar nuclei, as it allows the transfer of DNP-enhanced ¹H polarization to surrounding nuclei. We report a novel approach to achieve such transfer under Magic-Angle Spinning (MAS). This approach employs a *D*-RINEPT (Dipolar-mediated Refocused Inensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) sequence, in which the dipolar couplings between protons and quadrupolar nuclei are reintroduced by the application of symmetry-based SR4₁² recoupling to the ¹H channel. The performances of this *D*-RINEPT technique are compared to those of PRESTO (Phase-shifted Recoupling Effects a Smooth Transfer of Order), which is currently the method of choice to achieve the magnetization transfer from protons to quadrupolar nuclei and which has been shown to supersede Cross-Polarization under MAS for quadrupolar nuclei. This analysis uses (i) an average Hamiltonian theory, (ii) numerical simulations of spin dynamics, and (iii) experimental ¹H→²⁷Al and ¹H→¹⁷O transfers in as-synthesized AlPO₄-14 and ¹⁷O-labelled fumed silica, respectively. Such comparison indicates that *D*-RINEPT is more robust than PRESTO to the Chemical-Shift Anisotropy and to the RF-inhomogeneity, especially at high MAS frequency. Hence, we show that even if the SR4₁² recoupling is non- γ -encoded, *D*-RINEPT experiments are more sensitive than PRESTO for ¹H→²⁷Al transfer in as-synthesized AlPO₄-14 at MAS frequency of 60 kHz.

Key words. PRESTO; INEPT; HETCOR; quadrupolar nuclei; proton; dipolar coupling.

I. Introduction

I.1. Previous works

Quadrupolar nuclei, with nuclear spin number $I > 1/2$, represent 75 % of stable NMR-active nuclei.¹ Numerous solids, such as organic compounds, biomolecules, hybrid or porous materials, nanoparticles, hydrates or heterogeneous catalysts, contain both quadrupolar nuclei and protons. For these materials, two-dimensional (2D) *D*-HETCOR (Dipolar-mediated HETeronuclear CORrelation) NMR experiments between quadrupolar

nuclei and protons allow the unambiguous identification of proximities between sites occupied by these isotopes. Hence, these experiments facilitate the assignment of NMR spectra and provide precious information on the atomic-level structure of these materials. For instance, *D*-HETCOR experiments between ^1H and ^{27}Al isotopes have been employed to investigate the aluminum incorporation in aluminosilicate mesoporous material,² the aluminum local environment in phyllosilicate,³ the dissolution mechanism of aluminosilicate glasses in water,⁴ the structure of aluminophosphates,^{5,6} aluminum-based metal-organic frameworks,⁷ alumina surfaces,^{8,9} olefin metathesis catalysts supported on chlorinated alumina support,¹⁰ methylaluminoxane-modified silica,¹¹ the nature of Brønsted acid sites at the surface of amorphous silica alumina,¹² and the location of Al atoms in zeolites.^{13,14} Similarly, ^1H - ^{11}B *D*-HETCOR experiments have been employed to probe the changes in the local environment of boron atoms in borosilicate zeolites in the course of hydration and dehydration.¹⁵ ^1H - ^{43}Ca *D*-HETCORs have also been applied to observe the proximities between Ca atoms and hydroxyl groups in hydroxyapatite materials.^{16,17} ^1H - ^{17}O *D*-HETCOR experiments have been employed to examine the structure of silica surfaces and silica-supported catalysts,^{18,19} the hydrogen bonds in crystalline and amorphous forms of pharmaceutical compounds,²⁰ and crystalline peptides.²¹ Furthermore, it has been demonstrated that the sensitivity gain provided by Dynamic Nuclear Polarization (DNP) enables the acquisition of ^1H - ^{17}O *D*-HETCOR 2D spectra for isotopically unmodified solids, despite the low natural abundance of ^{17}O isotope.^{19,22,23} Recently, ^1H - ^{35}Cl *D*-HETCOR experiments have been introduced to characterize the molecular-level structure of active pharmaceutical ingredients.^{24,25} Besides half-integer spin quadrupolar nuclei, *D*-HETCOR experiments have been used for the indirect detection of ^{14}N isotope which has a spin $I = 1$, via protons.^{26,27} Such ^1H - ^{14}N experiments have been used to study the self-assembly of guanosine derivatives,²⁸⁻³⁰ the intermolecular hydrogen bonds and the nitrogen protonation in pharmaceuticals,³⁰⁻³⁵ the structure of layered aluminophosphate materials containing amine structure directing agents,⁵ and the host-guest interactions in metal-organic frameworks functionalized by amine groups.⁷ Furthermore, it must be reminded that *D*-HETCOR experiments can be achieved using direct or indirect detection.³⁶

I.2. Direct detection

In direct detection, the magnetization of the excited nucleus is transferred to the detected one. Such transfer between spin-1/2 and quadrupolar isotopes under Magic-Angle Spinning (MAS) has first been performed using Cross-Polarization (CP).³⁷ However, CP experiments that involve quadrupolar nuclei present numerous limitations when they are performed under MAS (CPMAS).^{38,39} First, the transfer efficiency is reduced since it is difficult to spin-lock the magnetization of quadrupolar nuclei for all crystallites simultaneously in a rotating powder.⁴⁰ Second, for half-integer spin quadrupolar nuclei, the most efficient CPMAS transfer is usually achieved for selective spin-lock of the central

transition (CT) with low radio-frequency (RF) field.³⁹ As a result, such transfer is then highly sensitive to resonance offset and Chemical Shift Anisotropy (CSA). Third, the optimization is difficult because the efficiency of the spin-lock for a half-integer spin quadrupolar isotope drops at the Rotary Resonance Recoupling (R^3) conditions; i.e. when the nutation frequency of the CT is a multiple of the MAS frequency, ν_R .⁴¹ Fourth, the CPMAS transfer is also sensitive to the strength of the quadrupole coupling constant, C_Q , and hence, may not be efficient for two sites exhibiting distinct C_Q values.⁴²

Alternative *D*-HETCOR methods with direct detection have been introduced in order to circumvent the shortcomings of CPMAS transfers involving quadrupolar nuclei. These approaches include the *D*-RINEPT (Dipolar-mediated Refocused Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)⁴³⁻⁴⁵ and PRESTO (Phase-shifted Recoupling Effects a Smooth Transfer of Order)^{23,46,47} polarization transfers. The first introduced *D*-RINEPT experiment is the TEDOR (Transferred-Echo Double Resonance) one^{43,48} using the REDOR (Rotational-Echo Double Resonance) scheme⁴⁹ as hetero-nuclear dipolar recoupling. However, REDOR does not eliminate the homo-nuclear dipolar couplings and hence is not suitable for *D*-HETCOR experiments with protons. More recently, *D*-RINEPT experiments, in which the hetero-nuclear dipolar couplings are reintroduced using the R^3 scheme, have been reported.^{44,45} In particular, the R^3 scheme using an RF-field $\nu_1 = 2\nu_R$ has been employed to acquire *D*-RINEPT 2D spectra between protons and half-integer spin quadrupolar isotopes, such as ^{27}Al or ^{17}O .^{21,44} In the PRESTO sequence, the hetero-nuclear dipolar couplings are reintroduced using symmetry-based single-quantum (1Q) hetero-nuclear dipolar recoupling, such as $R18_1^7$ or $R18_2^5$.^{23,46,47} These symmetry-based sequences suppress the homo-nuclear dipolar interactions in the first-order average Hamiltonian and the PRESTO scheme has been employed to acquire ^1H - ^{17}O *D*-HETCOR 2D spectra.²³

D-HETCOR experiments can also be used to increase the sensitivity for the NMR detection of half-integer spin quadrupolar isotopes. Such sensitivity gain has notably been reported using PRESTO recoupling to transfer the DNP-enhanced proton polarization to quadrupolar nuclei, such as ^{17}O and ^{27}Al .^{23,47}

I.3. Indirect detection

Indirect detection is an alternative to direct detection for *D*-HETCOR experiments; i.e. the excited isotope is also the detected one and the coherences are transferred back and forth between the isotopes. These indirectly detected *D*-HETCOR experiments particularly include the *D*-HMQC (Dipolar-mediated Hetero-nuclear Multiple-Quantum Correlation) ones.^{26,44,50} In these experiments, the hetero-nuclear dipolar couplings are reintroduced using various schemes, such as REDOR, R^3 , SFAM (Simultaneous Amplitude and Frequency Modulation) and symmetry-based sequences.^{36,51,52} In the case of *D*-HMQC experiments correlating protons and quadrupolar isotopes, the symmetry-based $\text{SR}4_1^2$

recoupling⁵³ is often employed. Indeed, this scheme: (i) exhibits high efficiency and robustness, (ii) is compatible with high MAS frequency, and (iii) can easily be optimized. We have also recently introduced another indirectly detected *D*-HETCOR experiment, called *D*-HUQC (Dipolar-mediated Hetero-nuclear Universal-Quantum Correlation), which employs γ -encoded symmetry-based recoupling schemes on the detected channel, and exhibits lower t_1 -noise in the case of nuclei subject to large CSA.⁵⁴

The relative sensitivities of direct and indirect detections depend notably on the gyromagnetic ratios, the longitudinal relaxation times and the spectral width of the correlated isotopes. Furthermore, contrary to the directly detected *D*-HETCOR experiments, those using indirect detection cannot be used to acquire 1D spectra of quadrupolar isotope by transferring the DNP-enhanced polarization of protons to the nearby quadrupolar nuclei.

We focus here on the directly detected *D*-HETCOR experiments with proton excitation and detection of quadrupolar isotope. We compare the efficiency and the robustness of two techniques: *D*-RINEPT using $SR4_1^2$ recoupling and PRESTO. To the best of our knowledge, such *D*-RINEPT- $SR4_1^2$ sequence has never been reported so far. The two schemes are first described using average Hamiltonian theory. Their performances are then compared using numerical simulations of spin dynamics and ^1H - ^{27}Al and ^1H - ^{17}O experiments on AlPO_4 -14 and silica, respectively.

II. Pulse sequences and theory

II.1. PRESTO

In the PRESTO sequence, the hetero-nuclear dipolar couplings between the protons and the quadrupolar nucleus are reintroduced under MAS by the application on the ^1H channel of symmetry-based γ -encoded recoupling schemes, such as $R18_1^7$, $R18_2^5$, $R16_3^2$ and $R18_4^1$. Those schemes recouple the $|m| = 2$ space components and the one-quantum (1Q) terms of hetero-nuclear dipolar coupling (^1H -S) and ^1H CSA (CSA_H),⁴⁶ while they suppress the ^1H isotropic chemical shift, the heteronuclear J -couplings with protons and the ^1H - ^1H dipolar couplings in the first-order average Hamiltonian. The RF-field requirements of $R18_1^7$, $R18_2^5$, $R16_3^2$ and $R18_4^1$ recouplings are $\nu_1/\nu_\text{R} = 9, 4.5, 2.66$ and 2.25 , respectively. However, schemes with high RF-field requirement, such as $R18_1^7$, may not be compatible with fast MAS.

During these recoupling schemes, the contribution of the dipolar coupling between $I = ^1\text{H}$ and S quadrupolar nuclei to the first-order average Hamiltonian is equal to:

$$\bar{H}_{D,IS}^{(1)} = \omega_{D,IS} S_z [I^+ \exp(i2\varphi) + I^- \exp(-i2\varphi)] \quad (1)$$

where $I^\pm = I_x \pm iI_y$ are the shift operators. In Eq.1, the magnitude and phase of the recoupled I - S coupling are given by

$$\omega_{D,IS} = -\kappa \frac{\sqrt{3}}{2} b_{IS} \sin^2(\beta_{PR}^{D,IS}) \quad (2)$$

$$\varphi = \gamma_{PR}^{D,IS} + \alpha_{RL}^0 - \omega_R t^0 \quad (3)$$

In Eq.2, (i) b_{IS} is the dipolar coupling constant in $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, (ii) the dipolar scaling factor $\kappa = 0.182, 0.175, 0.161$ and 0.152 for $\text{R}18_1^7, \text{R}18_2^5, \text{R}16_3^2$ and $\text{R}18_4^1$ schemes with π -pulse basic element, respectively, and (iii) the Euler angles $\{0, \beta_{PR}^{D,IS}, \gamma_{PR}^{D,IS}\}$ relate the inter-nuclear *I*-*S* vector to the MAS rotor frame. In Eq.3, $\omega_R = 2\pi\nu_R$ and t^0 refers to the starting time of the symmetry-based scheme. The norm of $\bar{H}_{D,IS}^{(1)}$ does not depend on the $\gamma_{PR}^{D,IS}$ angle and hence, these recoupling schemes are γ -encoded.^{45,55} The recoupled Hamiltonian described in Eq.1 does not commute among different spin-pairs and the PRESTO experiment is hence affected by dipolar truncation, which may limit the observation of long *I*-*S* inter-nuclear distances.

In PRESTO, these heteronuclear dipolar recoupling schemes also reintroduce CSA_H , and its first-order average Hamiltonian is equal to:

$$\bar{H}_{CSA,I}^{(1)} = \omega_{CSA,I}^* I^+ + \omega_{CSA,I} I^- \quad (4)$$

where $\omega_{CSA,I}$ is the frequency of the recoupled CSA_H and $\omega_{CSA,I}^*$ its complex conjugate. The $\omega_{CSA,I}$ complex frequency is given by

$$\omega_{CSA,I} = -\frac{\kappa}{\sqrt{2}} [A_{22}^{CSA,I}]^R \exp\{-2i(\alpha_{RL}^0 - \omega_R t^0)\} \quad (5)$$

where $[A_{22}^{CSA,I}]^R$ is given by Eq.5 in ref.³⁶ Eqs.1 and 4 show that the recoupled CSA_H and ^1H -*S* dipolar coupling terms do not commute. Therefore, the spin dynamics during PRESTO depends on both CSA_H and ^1H -*S* hetero-nuclear dipolar coupling.

In the present article, we mainly employed the PRESTO-III variant, which is depicted in Fig.1a.⁴⁶ A π -pulse is applied at the centers of the two defocusing periods, τ and τ' , and simultaneously the phase of the ^1H channel irradiation is shifted by 180° . Such procedure limits the interference of CSA_H , although this interaction is fully refocused, only when its tensor is axially symmetric and collinear with the *H*-*S* vector. During the τ delay, the longitudinal ^1H magnetization is converted into ^1H 1Q coherences, which are antiphase with respect to the *S* spin. The $\pi/2$ pulse on the *S* channel transforms the antiphase ^1H 1Q coherences into *S* 1Q coherence antiphase (with respect to the proton). A π -pulse is also applied at the center of the refocusing period, τ' , in order to refocus the evolution under the isotropic shifts of the *S* nuclei, whereas the phase of the ^1H channel irradiation is shifted by 180° . Furthermore, the $\tau/2$ and $\tau'/2$ delays must be integer multiples of the rotor period so

that the evolution under CSA_H and second-order quadrupole interaction of the *S* nucleus is better refocused. Herein, we employed $\tau = \tau'$.

For a proton with vanishing CSA_H and coupled to a single *S* spin, the PRESTO signal with $\tau = \tau'$ is proportional to

$$S(\tau) \propto \langle \sin^2(\omega_{I,IS}\tau) \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{3^{1/4}} \sqrt{\frac{\pi}{8\kappa b_{IS}\tau}} \left\{ F_c \left(3^{1/4} \sqrt{\frac{2\kappa b_{IS}\tau}{\pi}} \right) \cos(\sqrt{3}\kappa b_{IS}\tau) + F_s \left(3^{1/4} \sqrt{\frac{2\kappa b_{IS}\tau}{\pi}} \right) \sin(\sqrt{3}\kappa b_{IS}\tau) \right\} \quad (6)$$

where the angular bracket $\langle \dots \rangle$ denotes the powder average. Eq.6 was derived using a closed analytical form for γ -encoded $|m| = 1$ recoupling sequences, and $F_c(x)$ and $F_s(x)$ are the Fresnel cosine and sine integrals, respectively.⁵⁵ This equation can be used for distance determination.²³ In the absence of losses, the shorter τ value producing the maximal signal intensity is given by:

$$\text{PRESTO } (CSA_H = 0) \rightarrow \tau^{\text{opt}} = 2.18/(\kappa b_{IS}) \quad (7)$$

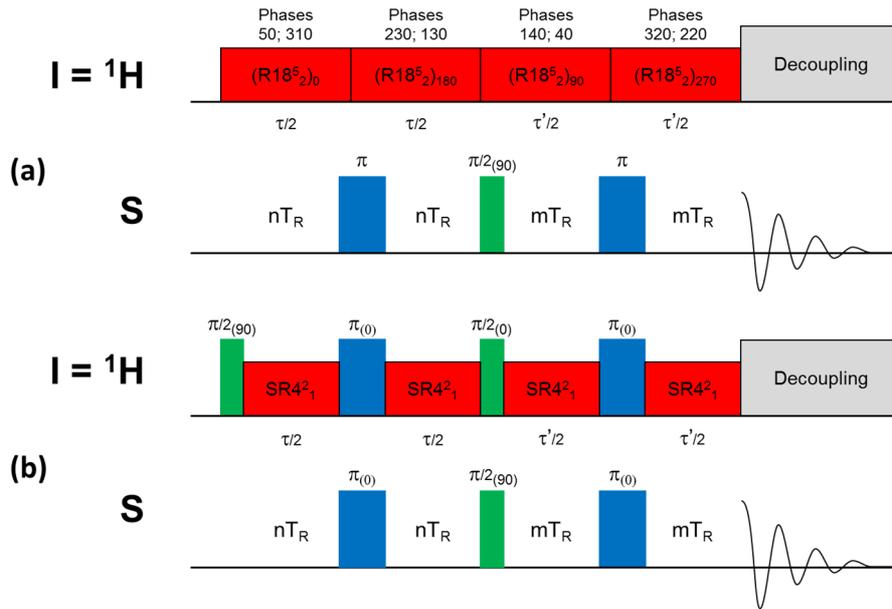


Fig.1. Pulse sequences for $I = {}^1\text{H} \rightarrow S$ transfers: (a) PRESTO-III- $R18_2^5$ and (b) *D*-RINEPT- $SR4_1^2$. The *S* isotope is quadrupolar with half-integer spin value and the *S* pulses are CT-selective. For the acquisition of *D*-HETCOR 2D spectra, the period t_1 is inserted (a) before the first $R18_2^5$ block and bracketed by two $\pi/2$ -pulses, (b) between the first $\pi/2$ -pulse and the first $SR4_1^2$ block. The quadrature detection along the indirect dimension was achieved with States-TPPI by incrementing the phase of the first pulse prior to t_1 period.

II.2. *D*-RINEPT

In *D*-RINEPT, described in Fig.1b, the ${}^1\text{H}$ -*S* dipolar couplings are reintroduced using the $SR4_1^2$ recoupling.⁵³ This scheme is a 3-step multiple-quantum super-cycled version of $R4_1^2 R4_1^{-2}$, each block lasting one rotor period: $T_R = 1/\nu_R$, i.e. $SR4_1^2 = [R4_1^2 R4_1^{-2}]_0 [R4_1^2 R4_1^{-2}]_{120} [R4_1^2 R4_1^{-2}]_{240}$, with $R4_1^2 = \pi_{90} \pi_{-90} \pi_{-90} \pi_{90}$ and

$R4_1^{-2} = \pi_{-90}\pi_{90}\pi_{90}\pi_{-90}$, where π_{90} and π_{-90} denote resonant, rectangular π -pulses on ^1H channel with phase y and $-y$, respectively. This sequence, during which the protons are irradiated with $\nu_1 = 2\nu_R$, reintroduces the CSA_H and the $|m| = 1$ space component of the *I*-*S* dipolar coupling, whereas it suppresses the ^1H isotropic chemical shifts, the J_{IS} -couplings, and the ^1H - ^1H dipolar couplings to the first-order. The $\text{SR}4_1^2$ scheme achieves zero-quantum hetero-nuclear dipolar recoupling and the contribution of the *I*-*S* dipolar coupling to the first-order average Hamiltonian is equal to 52,53

$$\bar{H}_{D,IS}^{(1)} = 2\omega_{D,IS}I_zS_z \quad (8)$$

$$\omega_{D,IS} = \frac{1}{4}b_{IS}\sin^2(\beta_{PR}^{D,IS})\cos(2\varphi) \quad (9)$$

The norm of $\bar{H}_{D,IS}^{(1)}$ depends on the φ phase, given by Eq.3, and hence on $\gamma_{PR}^{D,IS}$ angle. Therefore, the $\text{SR}4_1^2$ scheme is non- γ -encoded. The recoupled Hamiltonian of Eq.8 commutes among different spin-pairs, hence allowing the observation of long *I*-*S* inter-nuclear distances. Furthermore, the CSA_H term recoupled by $\text{SR}4_1^2$ is proportional to I_z and thus commutes with the *I*-*S* dipolar interaction of Eq.8. Hence, the CSA_H does not interfere with the evolution under *I*-*S* dipolar interaction during the *D*-RINEPT.

In the *D*-RINEPT sequence, the first $\pi/2$ -pulse creates a transverse ^1H magnetization in-phase with respect to the *S* spin. During the defocusing delay, τ , this magnetization evolves into transverse ^1H magnetization antiphase with respect to the *S* spin. The simultaneous π -pulses on ^1H and *S* channels at the center of the τ delay refocus the evolution under the CSA_H , while allowing that under the *I*-*S* dipolar interaction. Simultaneous $\pi/2$ -pulses on the ^1H and *S* channels convert the antiphase ^1H magnetization into antiphase *S* magnetization. During the refocusing delay τ' , this antiphase *S* magnetization is transformed into transverse in-phase *S* magnetization, which is detected during the acquisition period. The simultaneous π -pulses on ^1H and *S* channels at the center of the τ' delay refocus the evolution under the *S* isotropic chemical shift, while allowing that under *I*-*S* dipolar couplings. For a proton coupled to a single *S* spin, the NMR signal of *D*-RINEPT- $\text{SR}4_1^2$ experiment with $\tau = \tau'$ is proportional to

$$S(\tau) \propto \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\pi\sqrt{2}}{4} J_{1/4} \left(\frac{b_{IS}}{4} \tau \right) J_{-1/4} \left(\frac{b_{IS}}{4} \tau \right) \right\} \quad (10)$$

where $J_{\pm 1/4}(x)$ denotes the Bessel functions of the first kind and $\pm 1/4$ -order. In the absence of losses, the shorter τ value producing the maximal signal intensity is given by:

$$\text{D-RINEPT } (\text{CSA}_\text{H} = 0) \rightarrow \tau^{\text{opt}} = 9.44/b_{IS} \quad (11)$$

III. Experimental section

III.1. Simulation parameters

All numerical simulations of spin dynamics were performed with the SIMPSON software (version 4.1.1).⁵⁶ The powder average was calculated using 2304 $\{\alpha_{\text{MR}}, \beta_{\text{MR}}, \gamma_{\text{MR}}\}$ Euler angles. The 256 $\{\alpha_{\text{MR}}, \beta_{\text{MR}}\}$ angles, which relate the molecular and rotor frames, were selected according to the REPULSION algorithm,⁵⁷ while γ_{MR} angle was equally stepped from 0 to 360°. Simulations were performed with two spin-1/2 isotopes, $I = {}^1\text{H}$ and $S = {}^{13}\text{C}$, in order to limit the size of the density matrix and accelerate the simulations. These simulations were carried out for an isolated spin-pair, except those in Figs.6, 8, S5 and S7, which were carried for a ${}^{13}\text{C}$ - ${}^1\text{H}_4$ spin-system in order to compare the robustness of the sequences to ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ dipolar couplings. In this five-spin system, the four protons were located on the vertices of a tetrahedron and the ${}^{13}\text{C}$ nucleus was located on a symmetry axis of this tetrahedron. All ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ dipolar coupling constants were identical and the ${}^{13}\text{C}$ nucleus was dipolar coupled with its closest proton with $|b_{\text{IS}}|/(2\pi) = 1$ or 6 kHz. The CSA_{H} value of the ${}^1\text{H}$ coupled to the ${}^{13}\text{C}$ nucleus is indicated in the figure captions, its asymmetry parameter is null, and the orientation of its principal axis systems with respect to the vector between its position and the ${}^{13}\text{C}$ nucleus is described by the Euler angles (0, 30°, 0).

For all simulations, the static magnetic field was fixed at $B_0 = 18.8$ T ($\nu_{0,1\text{H}} = 800$ MHz, $\nu_{0,13\text{C}} = 201.2$ MHz). In Figs.2 to 5, the MAS frequency was $\nu_{\text{R}} = 22$ or 24 kHz (indicated as $\nu_{\text{R}} \approx 23$ kHz), for $\text{R}18_2^5$ or $\text{SR}4_1^2$ schemes, respectively, so that for $|b_{\text{IS}}|/(2\pi) = 6$ kHz, the first maximum of the build-up curves can be correctly sampled. In Figs.S1 to S6, the MAS frequency was $\nu_{\text{R}} = 63$ kHz for all recoupling sequences. We simulated the powder averaged signal of PRESTO-III- $\text{R}18_2^5$ and *D*-RINEPT- $\text{SR}4_1^2$ sequences. The simulations carried out for PRESTO-II- $\text{R}18_2^5$ [not show] confirm that this method is less robust to CSA_{H} than the PRESTO-III variant. The PRESTO-III- $\text{R}18_2^5$ and *D*-RINEPT- $\text{SR}4_1^2$ sequences are denoted PRESTO and RINEPT hereafter. The pulses, which do not belong to the recoupling blocks, were simulated as ideal Dirac ones. The pulses of $\text{R}18_2^5$ and $\text{SR}4_1^2$ recoupling schemes were applied on resonance, except in Fig.3 and S2, for which the resonance offset was varied. The transfer efficiencies of PRESTO and RINEPT were calculated as the ratios between the signals of these experiments and that of the S nucleus when excited by an ideal $S \pi/2$ pulse. The build-up curves shown in Figs.2 and S1 were simulated using the shortest possible increment for $\tau/2 = \tau'/2$ delay, i.e. $2T_{\text{R}}/9$ for $\text{R}18_2^5$, corresponding to the length of a $\pi_{50}\pi_{-50}$ block, and $T_{\text{R}}/2$ for $\text{SR}4_1^2$, corresponding to the length of a $\pi_{90}\pi_{-90}$ block.

III.2. Solid-state NMR experiments

All NMR experiments were performed at 18.8 T with a Bruker BioSpin narrow-bore spectrometer equipped with an Avance-III console and HX double-resonance MAS probes. PRESTO and RINEPT ${}^1\text{H} \rightarrow {}^{27}\text{Al}$ experiments were performed with 3.2 and 1.3 mm rotors,

whereas ^{17}O spectra were recorded with 3.2 mm rotors. Rotors were always fully packed. RINEPT experiments were acquired with SR4_1^2 recoupling scheme, whereas the PRESTO ones were recorded with R18_2^5 at $\nu_R = 18$ and 20 kHz and R16_3^2 and R18_4^1 at $\nu_R = 60$ kHz.

$^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ PRESTO and RINEPT experiments were performed on an as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ sample with isopropylamine inserted into the pores.⁵⁸ The ^{27}Al isotropic chemical shifts were referenced to 1 M solution $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, whereas the ^1H ones were referenced to tetramethylsilane using the resonance of adamantane (1.74 ppm) as a secondary reference. Except during the recoupling and the decoupling parts, the RF-field of $\pi/2$ and π pulses was $\nu_{1,^1\text{H}} = 77$ and 208 kHz on the ^1H channel, and $\nu_{1,^{27}\text{Al}} = 31.3$ and 62.5 kHz for ^{27}Al excitation at $\nu_R = 20$ and 60 kHz, respectively. The recycle delay was equal to $\tau_{\text{RD}} = 1$ s at both $\nu_R = 20$ and 60 kHz. Other parameters are indicated in the figure captions.

$^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ spectra were acquired at $\nu_R = 20$ kHz on fumed silica (with specific surface area of $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) for which the surface was ^{17}O enriched using a previously reported procedure.¹⁸ The ^{17}O isotropic chemical shifts were referenced to water at 0 ppm. The 1D ^{17}O direct excitation MAS spectra were acquired using a single-pulse and Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG) sequences.⁵⁹ Except during the recoupling and the decoupling parts, the RF-field of $\pi/2$ and π pulses on the ^1H channel was $\nu_{1,^1\text{H}} = 100$ kHz and that on the ^{17}O channel $\nu_{1,^{17}\text{O}} = 23$ kHz to achieve CT-selective excitation. Other parameters are indicated in the figure captions.

IV. Numerical simulations of the $^1\text{H} \rightarrow S = 1/2$ transfer

IV.1. Build-up curves

Fig.2 shows the build-up curves of $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ PRESTO and RINEPT transfers for an isolated $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ spin pair at $\nu_R \approx 23$ kHz. For $\text{CSA}_{\text{H}} = 0$, the PRESTO sequence exhibits stronger oscillations than RINEPT and a higher maximal transfer efficiency (0.73 for the former instead of 0.52 for the latter).

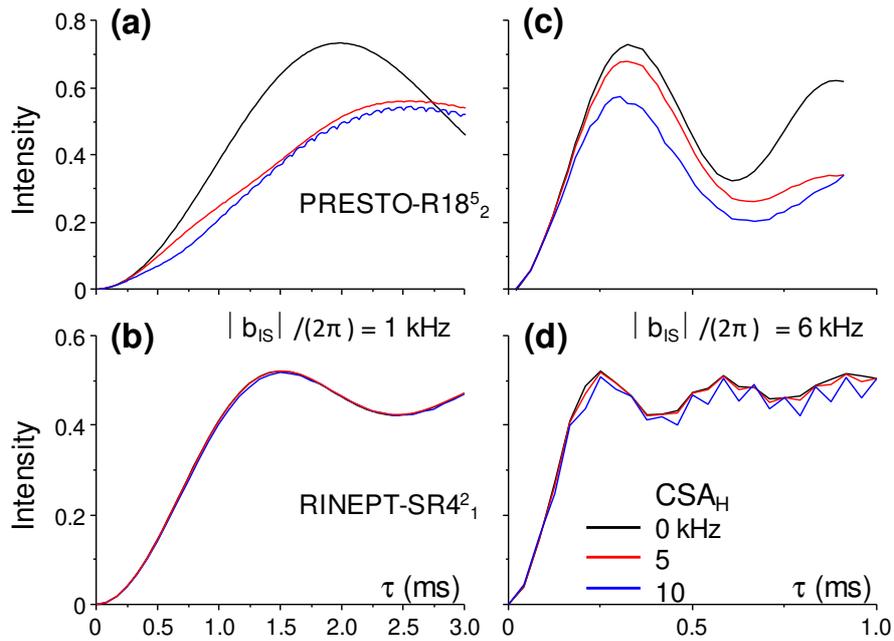


Fig.2. Simulated build-up curves of $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ transfer at $\nu_R \approx 23$ kHz of (a,c) PRESTO or (b,d) RINEPT for an isolated ^1H - ^{13}C spin-pair with $|b_{\text{IS}}|/(2\pi) =$ (a,b) 1 or (c,d) 6 kHz, and $\text{CSA}_{\text{H}} = 0, 5$ or 10 kHz. Other simulation parameters are given in section III-1.

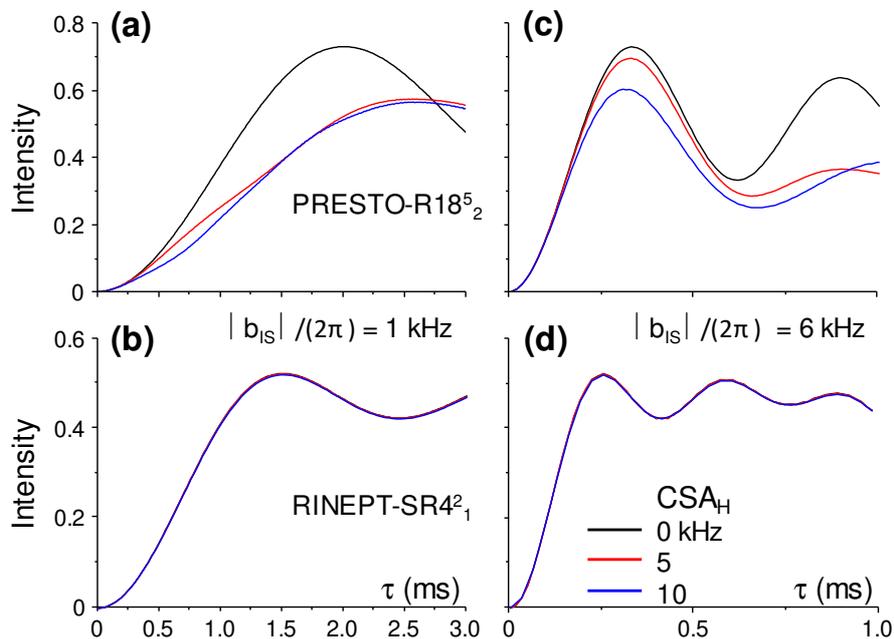


Fig.S1. Simulated build-up curves of $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ transfer at $\nu_R = 63$ kHz of (a,c) PRESTO or (b,d) RINEPT for an isolated ^1H - ^{13}C spin pair with $|b_{\text{IS}}|/(2\pi) =$ (a,b) 1 or (c,d) 6 kHz, and $\text{CSA}_{\text{H}} = 0, 5$ or 10 kHz. Other simulation parameters are given in section III-1.

Such differences are consistent with the γ -encoding recoupling used for PRESTO and the non- γ -encoding one employed in RINEPT. For both sequences, the optimal recoupling times are in agreement with those predicted from Average Hamiltonian theory (Eqs.7 and 11). In addition, one can observe that the build-up curves of RINEPT are not affected by

CSA_H , unlike those of PRESTO. This robustness of RINEPT to CSA_H stems from its commutation with 1H - ^{13}C dipolar terms recoupled by $SR4_1^2$, whereas those terms do not commute with $R18_2^5$ (see section II). Finally, the comparison of Fig.2a and c proves a larger influence of the CSA_H on the PRESTO build-up curve in the case of a small 1H - ^{13}C dipolar coupling. It is noted that similar build-up curves are obtained for $\nu_R = 63$ kHz (Fig.S1).

IV.2. Robustness to offset

The robustness of RINEPT is much higher than that of PRESTO, especially for weak *I*-*S* dipolar couplings (Fig.3). Similar results are obtained at $\nu_R = 63$ kHz (Fig.S2). This high robustness to offset of $SR4_1^2$ stems from the super-cycling, which better eliminates the unwanted cross-terms involving offset in the higher-order terms of the Average Hamiltonian. In the case of RINEPT, as expected by the Average Hamiltonian theory, the efficiency of the transfer versus the offset weakly depends on CSA_H . Furthermore, the robustness to 1H offset improves for increasing MAS frequency since the RF-field of the recoupling sequences are proportional to the MAS frequency.

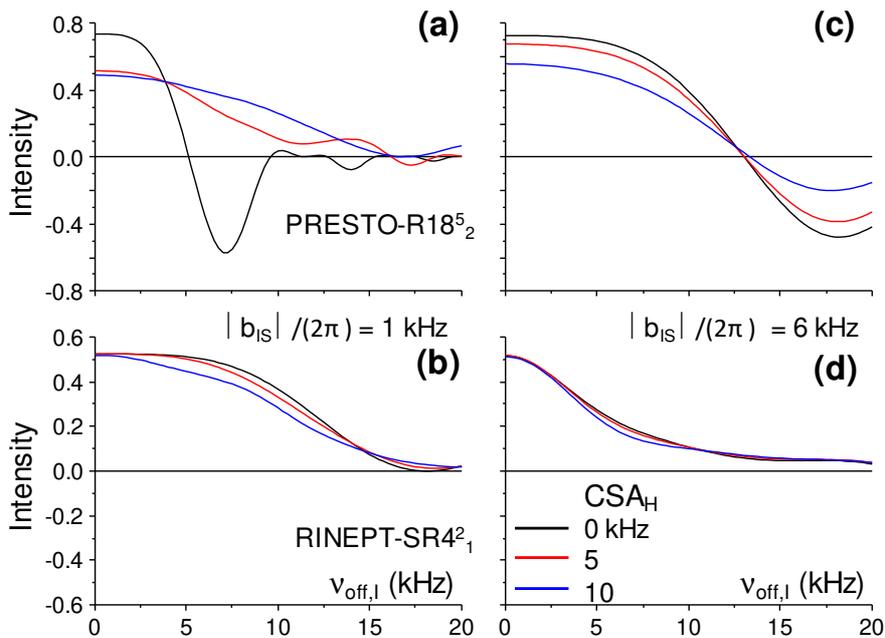


Fig.3. Simulated transfer efficiency versus the 1H resonance offset, $\nu_{off,I}$, at $\nu_R \approx 23$ kHz for (a,c) PRESTO or (b,d) RINEPT, with $|b_{IS}|/(2\pi) =$ (a,b) 1 or (c,d) 6 kHz, and $CSA_H = 0, 5$ or 10 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.2. Other simulation parameters are given in section III-1.

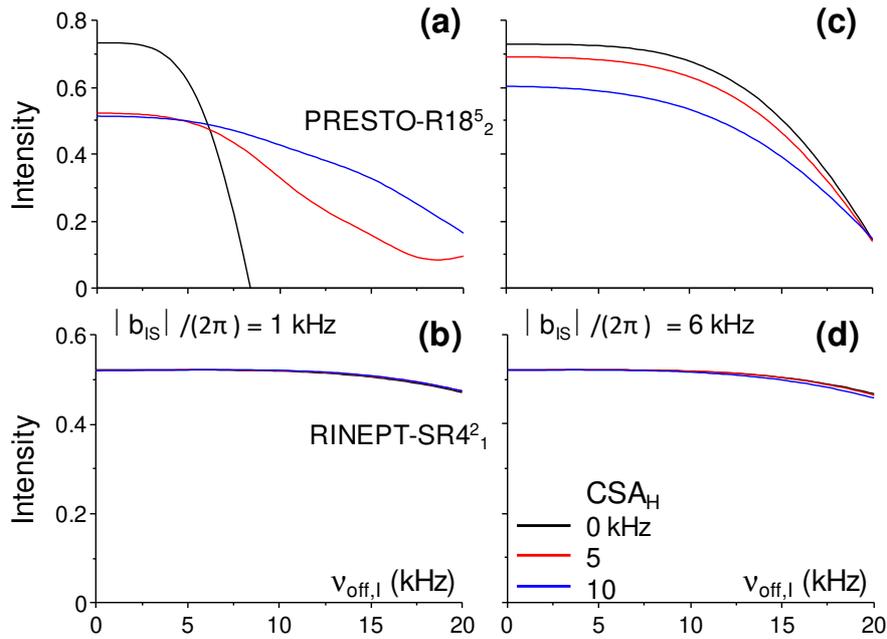


Fig.S2. Simulated transfer efficiency versus the ^1H resonance offset, $v_{\text{off},I}$, at $\nu_R = 63$ kHz for (a,c) PRESTO or (b,d) RINEPT, with $|b_{IS}|/(2\pi) =$ (a,b) 1 or (c,d) 6 kHz, and $\text{CSA}_H = 0, 5$ or 10 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.S1. Other simulation parameters are given in section III-1.

IV.3. Robustness to ^1H CSA

Fig.4 and S3 display a comparison of the robustness to CSA_H of PRESTO and RINEPT transfers at $\nu_R \approx 23$ and 63 kHz, respectively. As already observed in the Figs.2 and 3 as well as in Figs.S1 and S2, the RINEPT method exhibits higher robustness to CSA_H than PRESTO. This is consistent with the commutation between CSA_H and hetero-nuclear dipolar coupling terms recoupled by SR4_1^2 , whereas those terms do not commute with R18_2^5 . As expected, the robustness to CSA_H is improved at $\nu_R = 63$ kHz, as the RF-fields of the recoupling schemes are proportional to the MAS frequency.

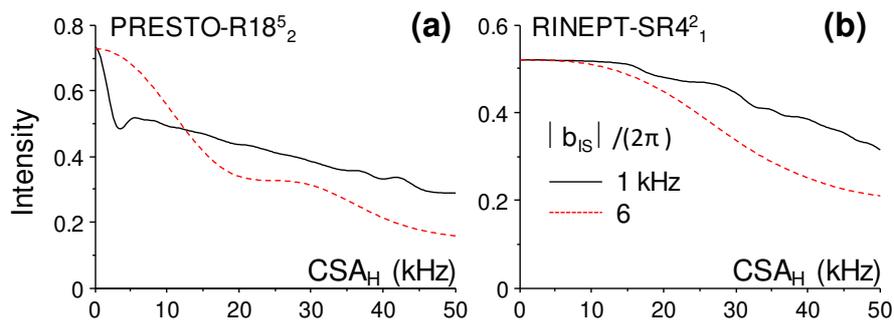


Fig.4. Simulated transfer efficiency versus CSA_H at $\nu_R \approx 23$ kHz for (a) PRESTO and (b) RINEPT with $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ or 6 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.2. Other simulation parameters are given in section III-1.

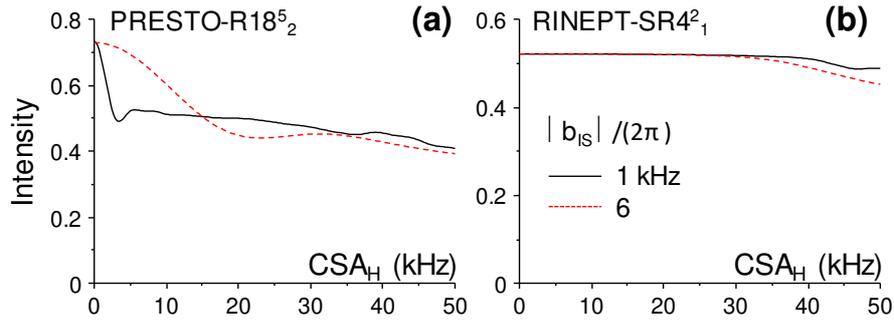


Fig.S3. Simulated transfer efficiency versus CSA_H at $\nu_R = 63$ kHz for (a) PRESTO and (b) RINEPT with $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ or 6 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.S1. Other simulation parameters are given in section III-1.

IV.4. Robustness to RF-field inhomogeneity

The RF-field produced by a solenoid coil depends on the position inside the rotor.^{60–64} It is known that for rotor diameters of 1.3 and 3.2 mm the minimal RF-field at the ends of the rotor is approximately 25 % of its maximum value.^{60,62} In Figs.5 and S4, the simulated transfer efficiencies of PRESTO and RINEPT experiments are plotted against the ratio between the applied and theoretical RF-fields, $R_{rf} = \nu_{1f}/\nu_{1,th}$. For both schemes, the transfer efficiency is below 10 % for $R_{rf} \leq 0.25$ [not shown]. Furthermore, these simulations show that the RINEPT scheme is much more robust to RF-inhomogeneity than the PRESTO one. This result is attributed to the use of the $SR4_1^2$ recoupling, which is constructed from the amplitude-modulated basic sequences $R4_1^{\pm 2}$, i.e. the phase shift between consecutive π -pulses is 180° . This amplitude modulation achieves a compensation for RF-field errors.^{65,66}

These simulations indicate that the robustness to RF-inhomogeneity of $SR4_1^2$ does not depend on the b_{IS} value while that of PRESTO increases with this value. Actually, the difference $|\nu_{1f} - \nu_{1,th}|$ must be smaller than $|b_{IS}|/(2\pi)$ with $R18_2^5$, as already observed for R^3 recoupling.⁴⁵ Therefore, at $\nu_R = 63$ kHz, the R_{rf} relative interval yielding high transfer efficiency for PRESTO is smaller than at $\nu_R \approx 23$ kHz (compare Figs.5 and S4).

In Figs.5 and S4, no 1H - 1H dipolar coupling interaction was considered. Figs.6 and S5 display the simulated robustness to RF-inhomogeneity of PRESTO and RINEPT sequences at $\nu_R \approx 23$ and 63 kHz, respectively, for the ^{13}C - 1H_4 spin-system described in Section III.1, with $|b_{HH}|/(2\pi) = 0, 1$ or 7 kHz and $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ kHz. These simulations show that the robustness of PRESTO to RF-inhomogeneity does not depend on b_{HH} , whereas for RINEPT the robustness decreases for increasing 1H - 1H dipolar interactions. The effect of 1H - 1H dipolar interactions on the RINEPT robustness does not depend on the MAS frequency (compare Figs.6b and S5b).

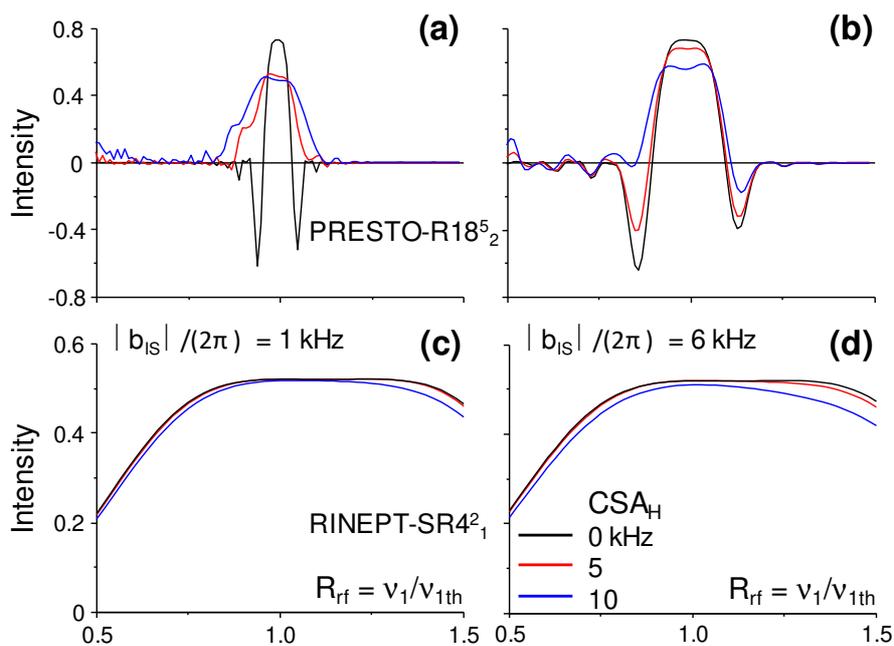


Fig.5. Simulated transfer efficiency at $\nu_R \approx 23$ kHz versus the RF-inhomogeneity, $R_{rf} = \nu_1/\nu_{1th}$, for (a,b) PRESTO or (c,d) RINEPT, with $CSA_I = 0, 5, 10$ and $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ (a,c) or 6 (b,d) kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.2. Other simulation parameters are given in section III-1.

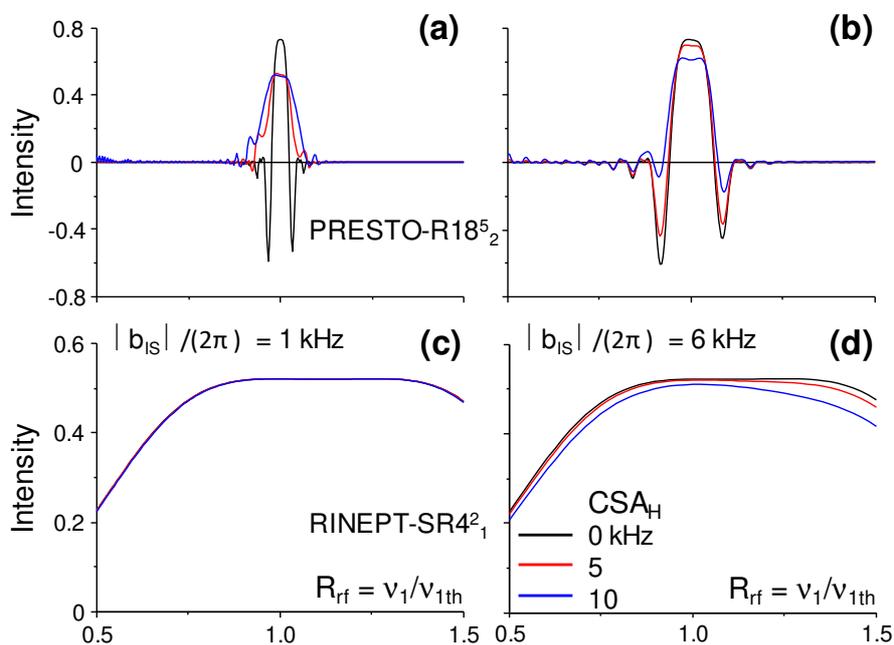


Fig.S4. Simulated transfer efficiency at $\nu_R = 63$ kHz versus the RF-inhomogeneity, $R_{rf} = \nu_1/\nu_{1th}$, for (a,b) PRESTO or (c,d) RINEPT, with $CSA_I = 0, 5, 10$ and $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ (a,c) or 6 (b,d) kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.S1. Other simulation parameters are given in section III-1.

Nevertheless, even in the presence of ^1H - ^1H dipolar couplings, RINEPT exhibit higher robustness with respect to RF-inhomogeneity than PRESTO, except for large $|b_{HH}|$ values.

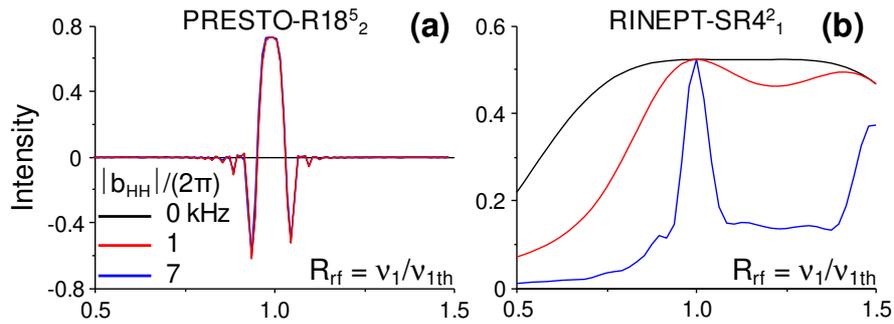


Fig.6. Simulated transfer efficiency at $\nu_R \approx 23$ kHz versus the RF-inhomogeneity, $R_{rf} = \nu_1/\nu_{1th}$, for (a) PRESTO or (b) RINEPT sequences applied to $^1\text{H}_4$ - ^{13}C spin system with $|b_{HH}|/(2\pi) = 0, 1$ or 7 kHz, $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ kHz and $\text{CSA}_I = 0$ kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.2. Other simulation parameters are given in section III-1.

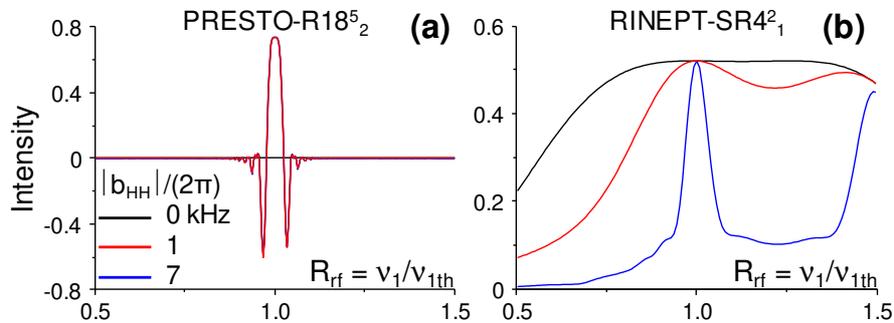


Fig.S5. Simulated transfer efficiency at $\nu_R \approx 23$ kHz versus the RF-inhomogeneity, $R_{rf} = \nu_1/\nu_{1th}$, for (a) PRESTO or (b) RINEPT sequences applied to $^1\text{H}_4$ - ^{13}C spin system with $|b_{HH}|/(2\pi) = 0, 1$ or 7 kHz, $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ kHz and $\text{CSA}_I = 0$ kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.S1. Other simulation parameters are given in section III.1.

IV.5. Robustness to MAS frequency fluctuations

The transfer efficiencies of PRESTO and RINEPT versus the relative deviation, $R_{\nu R} = (\nu_R - \nu_{R,th})/\nu_{R,th}$, of the actual MAS frequency from its theoretical value, $\nu_{R,th} \approx 23$ or 63 kHz, are plotted in Figs.7 or S6, respectively. As expected, the sensitivity to MAS fluctuations is higher for smaller hetero-nuclear dipolar coupling constants, which require longer recoupling times. Moreover, the absolute line-width of the efficiency curve depends on $|b_{IS}|$, and therefore the relative deviation ($R_{\nu R}$) is inversely proportional to the spinning speed (compare Figs.7 and S6). For $|b_{IS}|/(2\pi) = 6$ kHz, PRESTO and RINEPT experiments exhibit similar robustness to MAS fluctuations.

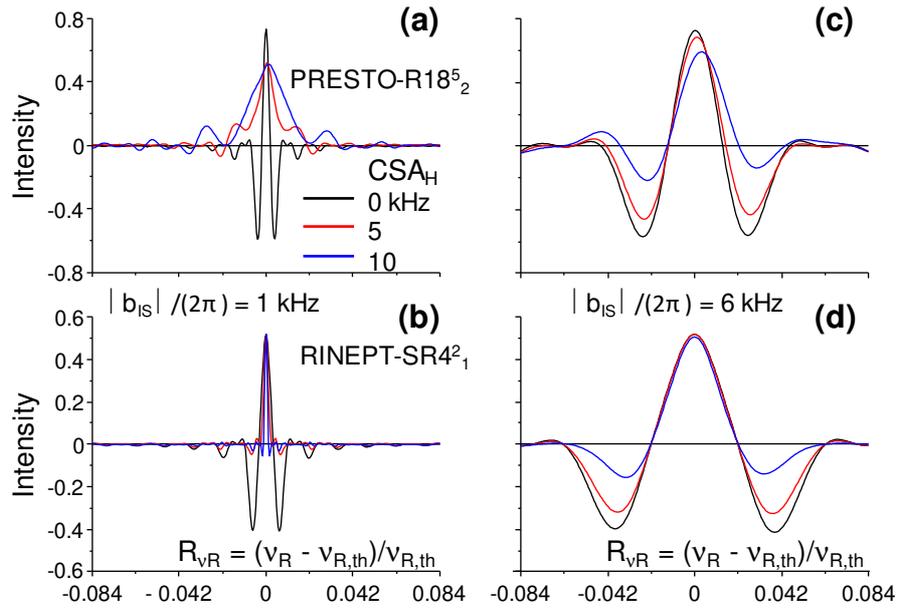


Fig.7. Simulated transfer efficiency at $\nu_{R,th} \approx 23$ kHz versus $R_{\nu_R} = (\nu_R - \nu_{R,th})/\nu_{R,th}$ for (a,c) PRESTO or (b,d) RINEPT transfers with $|b_{IS}|/(2\pi) =$ (a,b) 1 or (c,d) 6 kHz and CSA_H = 0, 5 or 10 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.2. Other simulation parameters are given in section III-1.

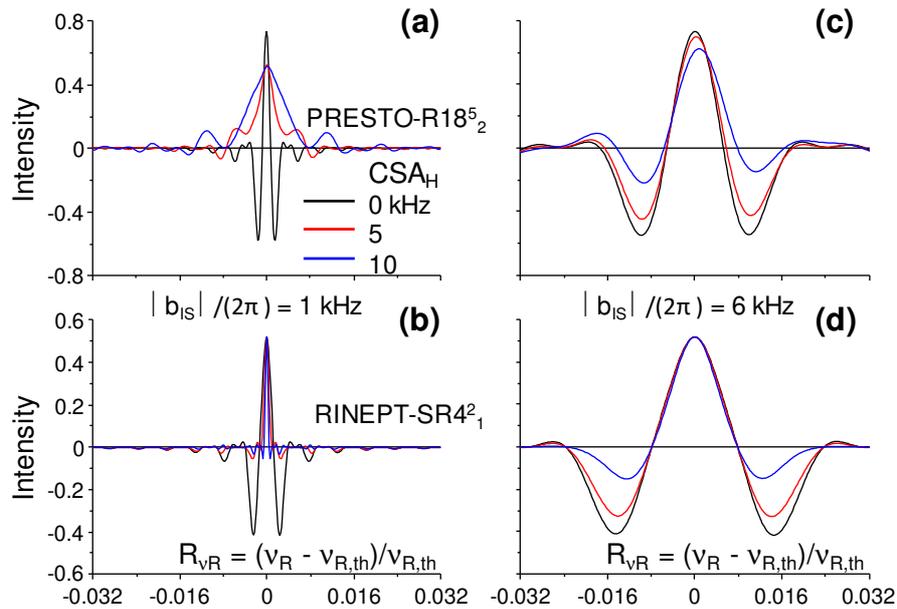


Fig.S6. Simulated transfer efficiency at $\nu_{R,th} = 63$ kHz versus $R_{\nu_R} = (\nu_R - \nu_{R,th})/\nu_{R,th}$ for (a,c) PRESTO or (b,d) RINEPT techniques with $|b_{IS}|/(2\pi) =$ (a,b) 1 or (c,d) 6 kHz and CSA_H = 0, 5 or 10 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.S1. Other simulation parameters are given in section III-1.

However, for $|b_{IS}|/(2\pi) = 1$ kHz, this robustness decreases for increasing CSA_H in the case of RINEPT, whereas it increases in the case of PRESTO. Hence, in the case of small dipolar coupling between S-spin and protons subject to significant CSA_H, PRESTO is more robust to MAS fluctuations than RINEPT. However, even in that case, the stability of the MAS

frequency achieved using the latest generation of MAS speed controllers is sufficient to avoid significant intensity losses for both PRESTO and RINEPT.

IV.6. Robustness to ^1H - ^1H dipolar interactions

Protons in solids, notably in organic and hybrid ones, are often coupled to several other protons. Therefore, the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ transfer efficiency was simulated for the $^1\text{H}_4$ - ^{13}C spin system (described in section III.1) for different ^1H - ^1H dipolar coupling constants, $|b_{\text{HH}}|/(2\pi)$. The results are shown in Figs.8 and S7, for $\nu_{\text{R}} \approx 23$ and 63 kHz, respectively. For both PRESTO and RINEPT schemes, the effect of ^1H - ^1H dipolar couplings is larger for smaller $|b_{\text{IS}}|/(2\pi)$. This tendency is attributed to the longer recoupling times required for smaller hetero-nuclear dipolar coupling. PRESTO and RINEPT exhibit similar robustness to ^1H - ^1H dipolar couplings. Simulations tend to prove that for both techniques, the use of high MAS frequency improves the robustness to ^1H - ^1H dipolar interactions.

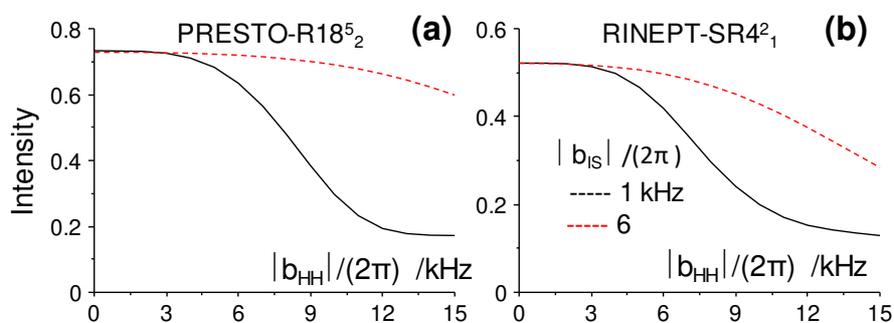


Fig.8. Simulated on-resonance transfer efficiency at $\nu_{\text{R}} \approx 23$ kHz versus the $|b_{\text{HH}}|/(2\pi)$ constant in $^1\text{H}_4$ - ^{13}C spin system for (a) PRESTO and (b) RINEPT schemes with $\text{CSA}_{\text{H}} = 0$ and $|b_{\text{IS}}|/(2\pi) = 1$ or 6 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.2. Other simulation parameters, including the spin system description, are given in section III-1.

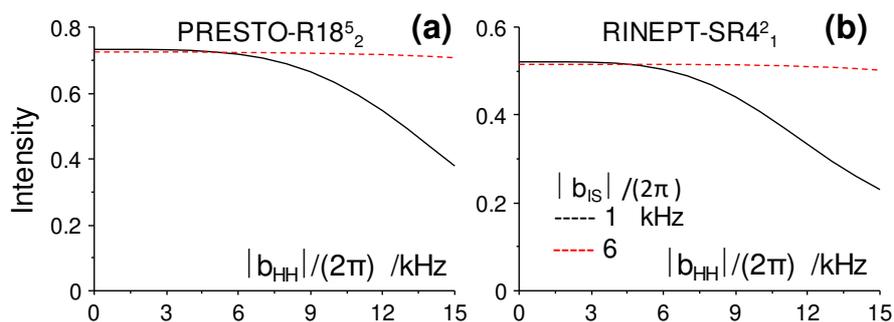


Fig.S7. Simulated on-resonance transfer efficiency at $\nu_{\text{R}} = 63$ kHz versus the $|b_{\text{HH}}|/(2\pi)$ constant in $^1\text{H}_4$ - ^{13}C spin system for (a) PRESTO and (b) RINEPT, with $\text{CSA}_{\text{H}} = 0$ and $|b_{\text{IS}}|/(2\pi) = 1$ or 6 kHz. The τ value was set to its optimum value determined from Fig.S1. Other simulation parameters, including the spin system description, are given in section III-1.

V. NMR experiments

V.1. Experiments on AlPO₄-14 at $\nu_R = 20$ kHz.

The crystal structure of AlPO₄-14 compound exhibits four crystallographically inequivalent Al sites :⁶⁷ two AlO₄ sites, one AlO₅, and one AlO₆. Figs.9b and e show the build-up curves of the four expected ²⁷Al signals obtained with ¹H→²⁷Al PRESTO and RINEPT of the as-synthesized AlPO₄-14.

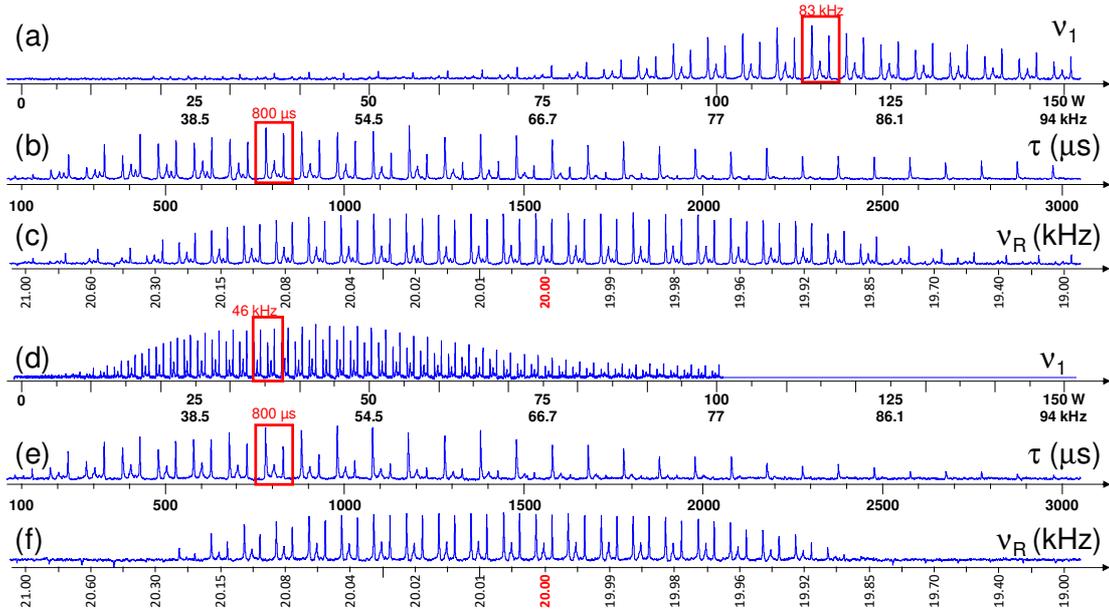


Fig.9. ¹H→²⁷Al (a-c) PRESTO and (d-f) RINEPT spectra of AlPO₄-14 versus ν_1 (a,d), τ (b,e) and ν_R (c,f). $\nu_R = 20$ kHz in (a,b,d,e), $\tau = 800$ μ s in (a,c,d,f), $\nu_1 = 83$ (b,c) or 46 kHz (e,f). The number of scans was 32, and other experimental parameters are given in section IV.1

The experimental build-up curves significantly differ from the simulated ones of Fig.2. In particular, it is noted that the build-up curve of PRESTO exhibits smaller oscillations than the simulated ones. Furthermore, the experimental optimal recoupling time is $\tau \approx 800$ μ s for PRESTO and RINEPT, whereas according to average Hamiltonian theory and numerical simulations for an isolated spin-pair, the optimal recoupling time of PRESTO-R18₂⁵ must be 32 % longer than that of RINEPT (Eqs.7 and 11). The discrepancy between simulations and experiments may be attributed to the presence of several protons (not an isolated spin-pair) in the experiment (see Fig.10), as well as the coherent and incoherent losses during the τ delays.

The ¹H→²⁷Al PRESTO and RINEPT signal intensity as function of the RF-field of the recoupling scheme is shown in Figs.9a and d. The maximal signal intensity is achieved for nutation frequencies close to the theoretical ones: $\nu_1 \approx 4.5\nu_R$ for PRESTO and $2\nu_R$ for RINEPT. Furthermore, in agreement with simulations (Fig.5), the RINEPT-SR4₁² recoupling is more robust to RF-inhomogeneity than PRESTO. The interval of ν_1 RF-field for which the signal intensity is larger than half of its maximal value, is equal to 15 and

40 kHz for PRESTO and RINEPT, respectively, which correspond to 17 and 100 %, in relative value.

Furthermore, as seen in Figs.9c and f, the PRESTO sequence, which employs γ -encoded $R18_2^5$ recoupling, is slightly less sensitive to the MAS frequency than RINEPT, which uses the non- γ -encoded $SR4_1^2$ one. However, modern speed controllers can achieve stability much better than ± 20 Hz. In such interval of MAS frequency, both PRESTO and RINEPT sequences are insensitive to MAS frequency fluctuations.

Fig.10 shows the $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ PRESTO and RINEPT 2D spectra of the as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ material at $\nu_R = 20$ kHz.

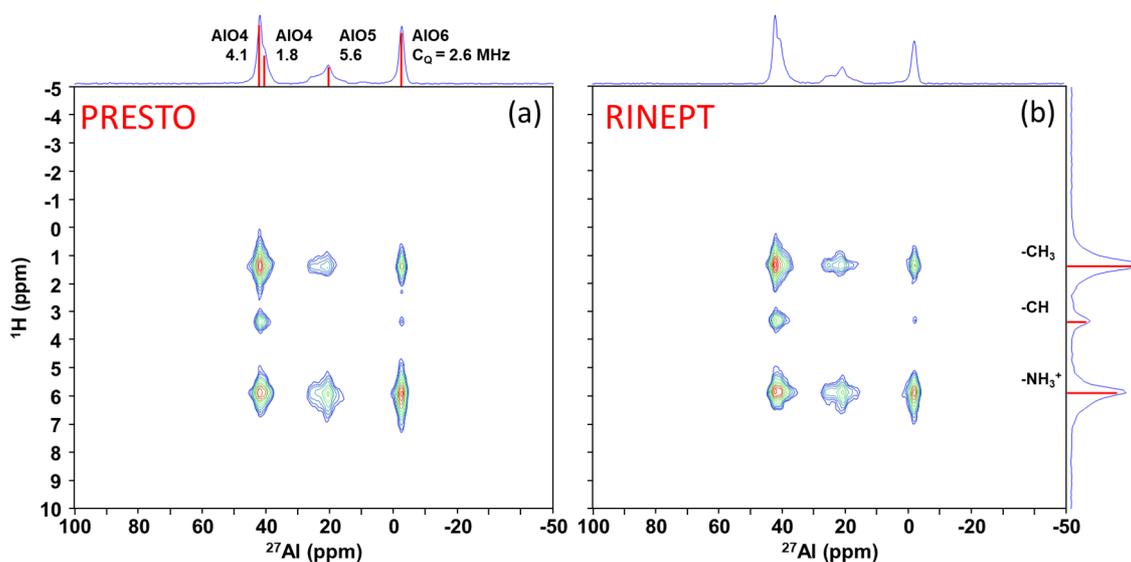


Fig.10. $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (a) PRESTO and (b) RINEPT 2D spectra of as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ recorded at 18.8 T with $\nu_R = 20$ kHz, $\tau = 800$ μs , $\nu_1 = 46$ for RINEPT and 83 kHz for PRESTO. The assignment of ^1H and ^{27}Al signals is shown on the projections. Spectra were acquired with $NS = 4$ for each of 128 t_1 increments, resulting in a total acquisition time of 10 min. Other experimental parameters are given in section IV.1.

The ^1H dimension of these 2D spectra exhibits three resolved proton signals, NH_3^+ , CH and CH_3 .⁶⁸ For both experiments, all ^1H - ^{27}Al cross-peaks are detected, even if the cross-peak between $^{27}\text{AlO}_5$ and C ^1H signals exhibits a small intensity and is not visible in Fig.10.

As seen in Table 1, the PRESTO spectrum exhibits a slightly higher signal-to-noise (S/N) ratio than the RINEPT one acquired within an identical experimental time. Nevertheless, the sensitivity gain provided by PRESTO is much smaller than 40 % as expected from the simulations for an isolated ^1H - ^{13}C spin-pair. Such discrepancy stems from the higher sensitivity of PRESTO to RF-inhomogeneity, and the larger coherent and incoherent losses during the transfer due to smaller scaling factor.

Table.1. S/N ratios of the cross-peaks in $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ PRESTO and RINEPT 2D spectra of as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ at $\nu_R = 20$ or 60 kHz. For PRESTO, the recoupling is R18_2^5 at $\nu_R = 20$ kHz and R16_3^2 at $\nu_R = 60$ kHz. The corresponding 2D spectra are shown in Figs.9 and 11.

ν_R (kHz)	20						60					
Sequence	PRESTO			RINEPT			PRESTO			RINEPT		
$\delta_{\text{iso},^{27}\text{Al}}$ / $\delta_{\text{iso},^1\text{H}}$	Al^{IV}	Al^{V}	Al^{VI}									
1.3 (CH_3)	83	14	35	61	11	20	13	3	11	56	5	20
3.3 (CH)	23	4	7	18	3	4	4	1	2	13	2	3
5.8 (NH^{3+})	66	24	72	65	21	53	10	7	27	37	8	25

V.2. Experiments on $\text{AlPO}_4\text{-14}$ at $\nu_R = 60$ kHz.

It can be desirable to transfer the magnetization of protons to half-integer spin quadrupolar nuclei at fast MAS, which improves the ^1H resolution by averaging out the ^1H - ^1H dipolar couplings.⁶⁹ Fast MAS also enhances by a factor of 3 to 4 the spectral resolution of half-integer spin quadrupolar nuclei subject to large quadrupole interaction by separating the spinning sidebands from the center-band.⁷⁰ As the RF-field requirement of R18_2^5 ($\nu_1 \approx 4.5\nu_R$) is incompatible with the RF-specifications of most 1.3 mm MAS probes, PRESTO experiments were carried out using R16_3^2 and R18_4^1 recoupling schemes with lower RF-field requirements than R18_2^5 .

We acquired the build-up curves of RINEPT and PRESTO experiments at $\nu_R = 60$ kHz [not shown] and found optimal recoupling times of $\tau \approx 800$ μs . This is the same value as that obtained for the experiments performed at $\nu_R = 20$ kHz. Fig.11 shows the $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ PRESTO and RINEPT signal intensities of the as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ versus ν_1 .

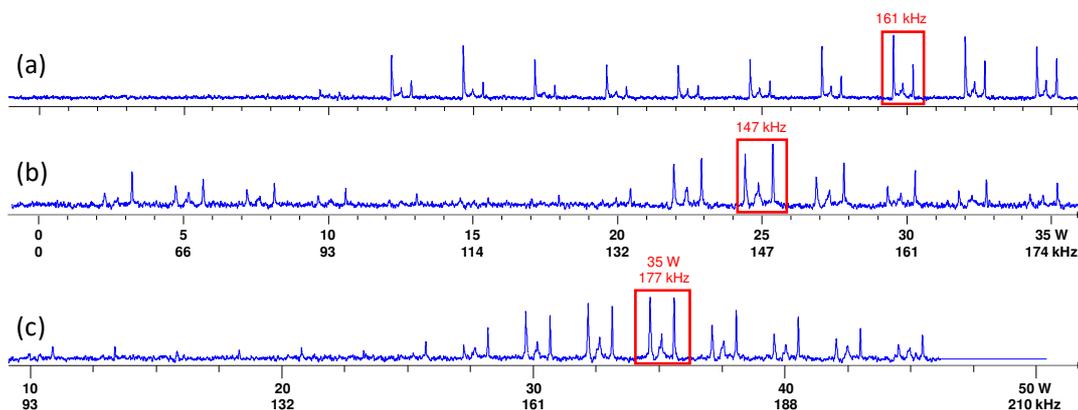


Fig.11. $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ (a) RINEPT and (b,c) PRESTO spectra of as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ versus $\nu_{1\text{Hrec}}$ at 18.8 T, with $\nu_R = 60$ kHz, $\tau = 800$ μs , and $\text{NS} = 32$. The employed recoupling scheme is (b) R18_4^1 or (c) R16_3^2 . Other experimental parameters are given in section IV.1. The horizontal scale of (c) differs from those of (a) and (b).

The widths of the RF-field intervals yielding efficient transfers are similar in kHz for R16_3^2 and R18_4^1 schemes at $\nu_R = 60$ kHz and for R18_2^5 at $\nu_R = 20$ kHz. However, the RF-field

inhomogeneity corresponds to a relative variation of the RF-field amplitude in the sample space. As stated above (section IV.4), for a 1.3 mm rotor, the minimal RF-field is about 25% of its maximal value.⁶² Hence, these experimental results confirm that the robustness to RF-field inhomogeneity of PRESTO is lower at higher MAS frequency. Conversely, the RINEPT sequence yields efficient transfer over about two-fold broader ν_1 interval at $\nu_R = 60$ than at 20 kHz. Such results agree with the simulations of Figs. 5 and S4 and confirm that the robustness to RF-field of RINEPT is independent of the MAS frequency. Furthermore, for both PRESTO and RINEPT experiments, the maximal signal intensity is obtained for ν_1 values higher than the theoretical ones: 161, 147 and 177 instead of 120, 135, and 160 kHz, for $SR4_1^2$, $R18_4^1$ and $R16_3^2$ recoupling, respectively. In fact, owing to the RF-field inhomogeneity in the sample space, higher signal can be obtained when the field at the center of the rotor exceeds the theoretical value (see the simulations of Figs.5 and S4).

Fig.12 displays the $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ PRESTO and RINEPT 2D spectra of as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ at $\nu_R = 60$ kHz.

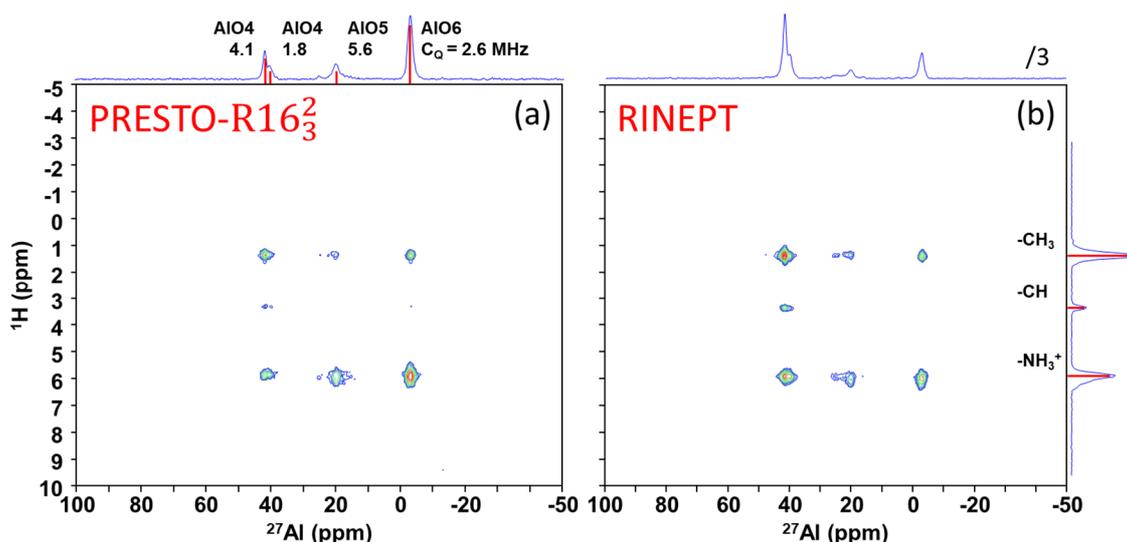


Fig.12. $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (a) PRESTO-R16₃² and (b) RINEPT 2D spectra of as-synthesized AlPO₄-14 recorded at 18.8 T with $\nu_R = 60$ kHz, $\tau = 800$ μs , $\nu_1 = 161$ for RINEPT and 177 kHz for PRESTO. The assignment of ¹H and ²⁷Al signals is shown on the projections. Spectra were acquired with NS = 192 for each of 128 t_1 increments, resulting in a total acquisition time of 7 h. Other experimental parameters are given in section IV.1.

The PRESTO spectrum was recorded using R16₃² recoupling since such PRESTO variant exhibits slightly higher transfer efficiency than that using R18₄¹. As expected, the linewidth of the cross-peaks along the ¹H dimension is about three times lower at $\nu_R = 60$ than at 20 kHz. The S/N ratios of the different cross-peaks are reported in Table 1. Even if the accumulation time of the 2D spectra is 42 times longer at $\nu_R = 60$ than at 20 kHz, their S/N are much smaller, especially the PRESTO one. Such sensitivity decreases stems from the smaller sample volume in 1.3 mm rotor with respect to 3.2 mm one. RINEPT is more sensitive than PRESTO at $\nu_R = 60$ kHz, whereas the reverse situation was observed at $\nu_R =$

20 kHz (see Table 1). Such inversion stems from the decreased robustness to RF-field inhomogeneity of PRESTO for increasing MAS frequency, whereas that of RINEPT does not depend on it.

V.3. Experiments at $\nu_R = 20$ kHz on ^{17}O labeled fumed silica

The 1D direct excitation ^{17}O MAS spectrum of ^{17}O -labelled fumed silica is shown in Fig.13a. The de-shielded resonance is assigned to ^{17}O nuclei in siloxane bridge, whereas the shielded one is assigned to ^{17}O nuclei of silanol groups. As seen in Fig.13b, the use of QCPMG detection improves the sensitivity for the ^{17}O siloxane signal. However, the silanol signal is then absent owing to its short T_2' constant time since the dipolar coupling between ^1H and ^{17}O nuclei leads to a rapid decay of the maximum of the echo signals during the QCPMG scheme. Conversely, the siloxane ^{17}O nuclei, which are not bonded to protons, exhibit longer T_2' value, hence allowing the acquisition of 16 echoes.

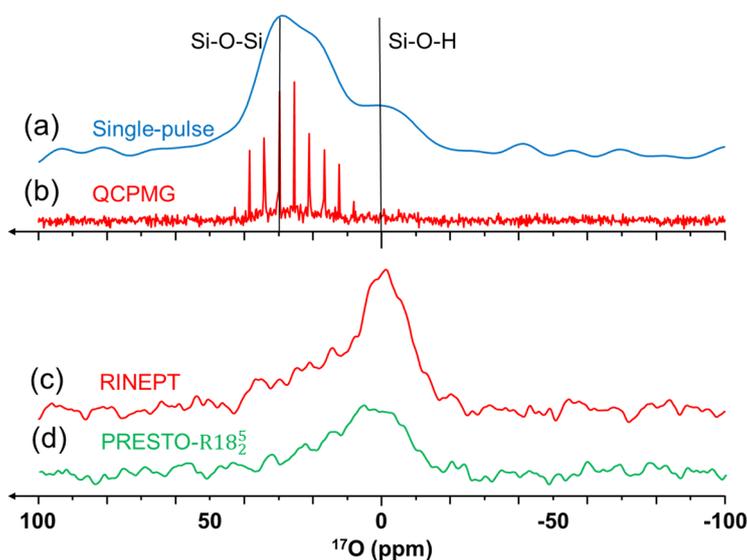


Fig.13. ^{17}O MAS 1D spectra of labelled fumed silica at 18.8 T with $\nu_R = 18$ kHz. Direct excitation recorded with (a) single-pulse and (b) QCPMG recycling with 16 echoes. $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ (c) RINEPT and (d) PRESTO-R18 $_2^5$ with $\tau = 222$ μs . The assignment of ^{17}O resonances is displayed on the top. Spectra (a) and (b) were recorded with NS = 4,000 and $\tau_{\text{RD}} = 0.5$ s, i.e. $T_{\text{exp}} = 34$ min, whereas the spectra (c) and (d) were recorded with NS = 40,000 and $\tau_{\text{RD}} = 1$ s, i.e. $t_{\text{exp}} = 11$ h 7 min.

No signal was detected with $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ CPMAS experiment for this sample. Such lack of signal illustrates the difficulty to optimize the CPMAS experiment when the S/N ratio is low, as it is the case for this sample. Conversely, as seen in Figs.13c and d, signals were detected for $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ RINEPT and PRESTO 1D spectra recorded at $B_0 = 18.8$ T with $\nu_R = 18$ kHz. Both spectra exhibit signals for ^{17}O siloxane and silanol nuclei; the last signal being more intense than that of siloxane, whereas it is the reverse for the direct excitation of ^{17}O spectra (compare Figs.13a with c,d). Such variation in signal intensity stems from the more efficient $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ magnetization transfer for silanol than for siloxane since the ^1H - ^{17}O distance is shorter for the former group than for the latter one. In addition, the S/N ratio of the $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ RINEPT spectrum of fumed silica is 50 % higher than that of PRESTO,

whereas for as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ at $\nu_R = 20$ kHz, more efficient $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ transfer was achieved using PRESTO, instead of RINEPT. As ^1H NMR signals of fumed silica at $\nu_R = 18$ kHz and as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ at $\nu_R = 20$ kHz [not shown] exhibit comparable widths, RINEPT sequence exhibits comparable robustness to RF-field inhomogeneity for both samples. Furthermore, the shorter optimal τ delay for PRESTO in the case of fumed silica with respect to as-synthesized $\text{AlPO}_4\text{-14}$ indicates larger ^1H - S dipolar coupling for the former sample, which should increase the robustness to RF-inhomogeneity of PRESTO. Therefore, the inversion of the relative efficiencies of RINEPT and PRESTO in fumed silica with respect to $\text{AlPO}_4\text{-14}$ does not stem from a change in the robustness to RF-inhomogeneity but from the higher robustness to ^1H CSA of RINEPT with respect to PRESTO (see Fig. 8) since the silanol protons at the surface of silica are subject to higher CSA than the aliphatic and ammonium ones in $\text{AlPO}_4\text{-14}$.^{71,72}

VI. Conclusions

We have compared the performances of PRESTO and RINEPT experiments to transfer the magnetization of protons to half-integer spin quadrupolar isotopes. As PRESTO employs γ -encoded recoupling, its theoretical transfer efficiency is 40 % higher than that of RINEPT. Conversely, RINEPT employs an amplitude modulated recoupling, SR4_1^2 , and hence is more robust to RF-field inhomogeneity than PRESTO. Furthermore, the robustness to RF-field inhomogeneity of RINEPT- SR4_1^2 does not depend on the MAS frequency but decreases for larger ^1H - ^1H dipolar couplings, whereas that of PRESTO decreases for increasing MAS frequency and is unaffected by ^1H - ^1H dipolar couplings. The RINEPT sequence is also more robust to CSA_H , which is beneficial in the case of ^1H subject to large CSA, such as those involved in hydrogen bonds. This is a large advantage at very high magnetic fields since CSA_H can reach the value of 17.9 ppm, ca. 27 kHz at $B_0 = 35.4$ T, for carboxylic protons.⁷¹

Experimentally, we found that the RINEPT technique can be significantly more sensitive than PRESTO at the fast MAS of $\nu_R = 60$ kHz. Conversely, at $\nu_R \approx 20$ kHz, there is less difference between the sensitivities of these two sequences, which depend on the sample and notably the CSA of the protons. These results suggest that besides PRESTO, RINEPT can be employed to transfer the DNP-enhanced polarization of protons to surrounding quadrupolar nuclei.²³ In particular, RINEPT is expected to supersede PRESTO, when such transfer is achieved at high MAS frequency and/or very high magnetic fields.⁷³

Acknowledgements. Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, Région Hauts-de-France and FEDER are acknowledged for supporting and funding partially this work. HN acknowledges the Univ. Lille and Région Hauts-de-France for his PhD grant. Authors also acknowledge contract CEFIPRA n°85208-E, PRC CNRS-NSFC, ANR-14-CE07-0009-01 and ANR-17-ERC2-0022 (EOS). This project has also received funding from the European Union's Horizon 2020 research

and innovation program under grant agreement n°731019 (EUSMI). Authors would like to thank Dr. Régis Gauvin and Dr. Tom Vamcompernelle for synthesizing ¹⁷O-labelled fumed silica.

Bibliography.

- (1) Ashbrook, S. E.; Sneddon, S. New Methods and Applications in Solid-State NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15440–15456.
- (2) Janicke, M. T.; Landry, C. C.; Christiansen, S. C.; Kumar, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Aluminum Incorporation and Interfacial Structures in MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (28), 6940–6951.
- (3) Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Perdígón, A. C. Structural Localization of Al³⁺ Ions in Aluminosilicates: Application of Heteronuclear Chemical Shift Correlation to 2:1 Phyllosilicates. *Phys. Chem. Miner.* **2004**, *31* (4), 195–202.
- (4) Xue, X.; Kanzaki, M. Al Coordination and Water Speciation in Hydrus Aluminosilicate Glasses: Direct Evidence from High-Resolution Heteronuclear ¹H–²⁷Al Correlation NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2007**, *31* (1), 10–27.
- (5) Bouchevreau, B.; Martineau, C.; Mellot-Draznieks, C.; Tuel, A.; Suchomel, M. R.; Trébosc, J.; Lafon, O.; Amoureux, J.; Taulelle, F. High-Resolution Structural Characterization of Two Layered Aluminophosphates by Synchrotron Powder Diffraction and NMR Crystallographies. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2227–2242.
- (6) Mafra, L.; Rocha, J.; Fernandez, C.; Almeida Paz, F. A. Characterization of Microporous Aluminophosphate IST-1 Using ¹H Lee-Goldburg Techniques. *J. Magn. Reson.* **2006**, *180* (2), 236–44.
- (7) Wack, J.; Siegel, R.; Ahnfeldt, T.; Stock, N.; Mafra, L.; Senker, J. Identifying Selective Host–Guest Interactions Based on Hydrogen Bond Donor–Acceptor Pattern in Functionalized Al-MIL-53 Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (39), 19991–20001.
- (8) Tricot, G.; Trébosc, J.; Pourpoint, F.; Gauvin, R.; Delevoye, L. The D-HMQC MAS-NMR Technique : An Efficient Tool for the Editing of Through-Space Correlation Spectra Between Quadrupolar and Spin-1/2. *Annu. Reports NMR Spectrosc.* **2014**, *81*, 145–184.
- (9) Taoufik, M.; Szeto, K. C.; Merle, N.; Rosal, I. Del; Maron, L.; Trébosc, J.; Tricot, G.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L. Heteronuclear NMR Spectroscopy as a Surface-Selective Technique: A Unique Look at the Hydroxyl Groups of γ -Alumina. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20* (14), 4038–4046.
- (10) Fong, A.; Szeto, K. C.; Rieb, J.; Delevoye, L.; Gauvin, R. M.; Taoufik, M.; Peters, B.; Scott, S. L. Ligand Exchange-Mediated Activation and Stabilization of a Re-Based Olefin Metathesis Catalyst by Chlorinated Alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (39), 12935–12947.
- (11) Bashir, M. A.; Vancompernelle, T.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L.; Merle, N.; Monteil, V.; Taoufik, M.; McKenna, T. F. L.; Boisson, C. Silica/MAO/(n-BuCp)₂ZrCl₂ Catalyst: Effect of Support Dehydroxylation Temperature on the Grafting of MAO and Ethylene Polymerization. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (9), 2962–2974.
- (12) Wang, Z.; Jiang, Y.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Kim, K. D.; Stampfl, C.; Baiker, A.; Amoureux, J.-P.; Huang, J. Brønsted Acid Sites Based on Penta-Coordinated Aluminum Species. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13820.
- (13) Dib, E.; Mineva, T.; Veron, E.; Sarou-Kanian, V.; Fayon, F.; Alonso, B. ZSM-5

- Zeolite: Complete Al Bond Connectivity and Implications on Structure Formation from Solid-State NMR and Quantum Chemistry Calculations. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (1), 19–24.
- (14) Szeto, K. C.; Gallo, A.; Hernández-Morejudo, S.; Olsbye, U.; De Mallmann, A.; Lefebvre, F.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L.; Scott, S. L.; Taoufik, M. Selective Grafting of Ga(i-Bu)₃ on the Silanols of Mesoporous H-ZSM-5 by Surface Organometallic Chemistry. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (47), 26611–26619.
- (15) Hwang, S.-J.; Chen, C.-Y.; Zones, S. I. Boron Sites in Borosilicate Zeolites at Various Stages of Hydration Studied by Solid State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (48), 18535–18546.
- (16) Wong, A.; Laurencin, D.; Dupree, R.; Smith, M. E. Two-Dimensional ⁴³Ca–¹H Correlation. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2009**, *35* (1), 32–36.
- (17) Lee, D.; Leroy, C.; Crevant, C.; Bonhomme-Coury, L.; Babonneau, F.; Laurencin, D.; Bonhomme, C.; Paëpe, G. De. Interfacial Ca²⁺ Environments in Nanocrystalline Apatites Revealed by Dynamic Nuclear Polarization Enhanced ⁴³Ca NMR Spectroscopy. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14104.
- (18) Merle, N.; Trébosc, J.; Baudouin, A.; Rosal, I. Del; Maron, L.; Szeto, K.; Genelot, M.; Mortreux, A.; Taoufik, M.; Delevoye, L.; et al. ¹⁷O NMR Gives Unprecedented Insights into the Structure of Supported Catalysts and Their Interaction with the Silica Carrier. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (22), 9263–9275.
- (19) Perras, F. A.; Chaudhary, U.; Slowing, I. I.; Pruski, M. Probing Surface Hydrogen Bonding and Dynamics by Natural Abundance, Multidimensional, ¹⁷O DNP-NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (21), 11535–11544.
- (20) Vogt, F. G.; Yin, H.; Forcino, R. G.; Wu, L. ¹⁷O Solid-State NMR as a Sensitive Probe of Hydrogen Bonding in Crystalline and Amorphous Solid Forms of Diflunisal. *Mol. Pharm.* **2013**, *10* (9), 3433–3446.
- (21) Keeler, E. G.; Michaelis, V. K.; Colvin, M. T.; Hung, I.; Gor’Kov, P. L.; Cross, T. A.; Gan, Z.; Griffin, R. G. ¹⁷O MAS NMR Correlation Spectroscopy at High Magnetic Fields. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (49), 17953–17963.
- (22) Blanc, F.; Sperrin, L.; Jefferson, D. A.; Pawsey, S.; Rosay, M.; Grey, C. P. Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Natural Abundance ¹⁷O Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), 2975–2978.
- (23) Perras, F. a.; Kobayashi, T.; Pruski, M. Natural Abundance ¹⁷O DNP Two-Dimensional and Surface-Enhanced NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (26), 8336–8339.
- (24) Hirsh, D. A.; Rossini, A. J.; Emsley, L.; Schurko, R. W. ³⁵Cl Dynamic Nuclear Polarization Solid-State NMR of Active Pharmaceutical Ingredients. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (37), 25893–25904.
- (25) Pandey, M. K.; Kato, H.; Ishii, Y.; Nishiyama, Y. Two-Dimensional Proton-Detected ³⁵Cl/¹H Correlation Solid-State NMR Experiment under Fast Magic Angle Sample Spinning: Application to Pharmaceutical Compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (8), 6209–6216.
- (26) Gan, Z.; Amoureux, J. P.; Trébosc, J. Proton-Detected ¹⁴N MAS NMR Using Homonuclear Decoupled Rotary Resonance. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435* (1–3), 163–169.
- (27) Cavadini, S.; Abraham, A.; Bodenhausen, G. Proton-Detected Nitrogen-14 NMR by Recoupling of Heteronuclear Dipolar Interactions Using Symmetry-Based Sequences. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445* (1–3), 1–5.
- (28) Webber, A. L.; Masiero, S.; Pieraccini, S.; Burley, J. C.; Tatton, A. S.; Iuga, D.; Pham, T. N.; Spada, G. P.; Brown, S. P. Identifying Guanosine Self Assembly at

- Natural Isotopic Abundance by High-Resolution ^1H and ^{13}C Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19777–19795.
- (29) Reddy, G. N. M.; Cook, D. S.; Iuga, D.; Walton, R. I.; Marsh, A.; Brown, S. P. An NMR Crystallography Study of the Hemihydrate of 2', 3'-O-Isopropylidineguanosine. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2015**, *65*, 41–48.
- (30) Brown, S. P. Nitrogen-Proton Correlation Experiments of Organic Solids at Natural Isotopic Abundance. In *eMagRes*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2014; pp 243–254.
- (31) Tatton, A. S.; Pham, T. N.; Vogt, F. G.; Iuga, D.; Edwards, A. J.; Brown, S. P. Probing Intermolecular Interactions and Nitrogen Protonation in Pharmaceuticals by Novel ^{15}N -Edited and 2D ^{14}N - ^1H Solid-State NMR. *CrystEngComm* **2012**, *14* (8), 2654–2659.
- (32) Maruyoshi, K.; Iuga, D.; Antzutkin, O. N.; Velaga, S. P.; Brown, S. P. Identifying the Intermolecular Hydrogen-Bonding Supramolecular Synthons in an Indomethacin – Nicotinamide Cocrystal by Solid-State NMR. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10844–10846.
- (33) Tatton, A. S.; Pham, T. N.; Vogt, F. G.; Iuga, D.; Edwards, A. J.; Brown, S. P. Probing Hydrogen Bonding in Cocrystals and Amorphous Dispersions Using ^{14}N - ^1H HMQC Solid-State NMR. *Mol. Pharm.* **2013**, *10*, 999–1007.
- (34) Venâncio, T.; Oliveira, L. M.; Ellena, J.; Boechat, N.; Brown, S. P. Probing Intermolecular Interactions in a Diethylcarbamazine Citrate Salt by Fast MAS ^1H Solid-State NMR Spectroscopy and GIPAW Calculations. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *87*, 73–79.
- (35) Veinberg, S. L.; Johnston, K. E.; Jaroszewicz, M. J.; Kispal, B. M.; Mireault, C. R.; Kobayashi, T.; Pruski, M.; Schurko, R. W. Natural Abundance Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Natural Abundance ^{14}N Spectroscopy and ^{15}N Solid-State NMR of Pharmaceuticals and Their Polymorphs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (26), 17713–17730.
- (36) Lafon, O.; Wang, Q.; Hu, B.; Vasconcelos, F.; Trébosc, J.; Cristol, S.; Deng, F.; Amoureux, J. Indirect Detection via Spin-1/2 Nuclei in Solid State NMR Spectroscopy: Application to the Observation of Proximities between Protons and Quadrupolar Nuclei. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (46), 12864–12878.
- (37) Fyfe, C. A.; Grondy, H.; Mueller, K. T.; Wong-Moon, K. C.; Markus, T. Coherence Transfer Involving Quadrupolar Nuclei in Solids: Aluminum-27 - Phosphorus-31 Cross-Polarization NMR in the Molecular Sieve VPI-5. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5876–5878.
- (38) Vega, A. J. CP/MAS of Quadrupolar $S = 3/2$ Nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1992**, *1* (1), 17–32.
- (39) Amoureux, J.-P.; Pruski, M. Theoretical and Experimental Assessment of Single- and Multiple-Quantum Cross-Polarization in Solid State NMR. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1595–1613.
- (40) Vega, A. J. MAS NMR Spin Locking of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *J. Magn. Reson.* **1992**, *96* (1), 50–68.
- (41) Ashbrook, S. E.; Wimperis, S. Spin-Locking of Half-Integer Quadrupolar Nuclei in Nuclear Magnetic Resonance of Solids: Second-Order Quadrupolar and Resonance Offset Effects. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (19), 194509.
- (42) Tricot, G.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Delevoye, L.; Méar, F.; Montagne, L.; Amoureux, J.-P. Structural Characterisation of Phosphate Materials: New Insights into the Spatial Proximities between Phosphorus and Quadrupolar Nuclei Using the D-HMQC MAS NMR Technique. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (37), 16786–

16794.

- (43) Fyfe, C. A.; Mueller, K. T.; Grondey, H.; Wong-Moon, K. C. Dipolar Dephasing between Quadrupolar and Spin- Nuclei. REDOR and TEDOR NMR Experiments on VPI-5. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199* (1–2), 198–204.
- (44) Trebosc, J.; Hu, B.; Amoureux, J. P.; Gan, Z. Through-Space R³-HETCOR Experiments between Spin-1/2 and Half-Integer Quadrupolar Nuclei in Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.* **2007**, *186* (2), 220–227.
- (45) Martineau, C.; Bouchevreau, B.; Taulelle, F.; Trébosc, J.; Lafon, O.; Paul Amoureux, J. High-Resolution through-Space Correlations between Spin-1/2 and Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using the MQ-D-R-INEPT NMR Experiment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7112–7119.
- (46) Zhao, X.; Hoffbauer, W.; Schmedt auf der Günne, J.; Levitt, M. H. Heteronuclear Polarization Transfer by Symmetry-Based Recoupling Sequences in Solid-State NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *26* (2), 57–64.
- (47) Perras, F. A.; Kobayashi, T.; Pruski, M. PRESTO Polarization Transfer to Quadrupolar Nuclei: Implications for Dynamic Nuclear Polarization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (35), 22616–22622.
- (48) Hing, A. W.; Vega, S.; Schaefer, J. Transferred-Echo Double-Resonance NMR. *J. Magn. Reson.* **1992**, *96* (1), 205–209.
- (49) Gullion, T.; Schaefer, J. Rotational-Echo Double-Resonance NMR. *J. Magn. Reson.* **1989**, *81* (1), 196–200.
- (50) Gan, Z. ¹³C/¹⁴N Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation with Rotary Resonance and REDOR Dipolar Recoupling. *J. Magn. Reson.* **2007**, *184* (1), 39–43.
- (51) Hu, B.; Trébosc, J.; Amoureux, J. P. Comparison of Several Hetero-Nuclear Dipolar Recoupling NMR Methods to Be Used in MAS HMQC/HSQC. *J. Magn. Reson.* **2008**, *192* (1), 112–122.
- (52) Lu, X.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Tricot, G.; Delevoye, L.; Méar, F.; Montagne, L.; Amoureux, J. P. Observation of Proximities between Spin-1/2 and Quadrupolar Nuclei: Which Heteronuclear Dipolar Recoupling Method Is Preferable? *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (14), 144201.
- (53) Brinkmann, A.; Kentgens, A. P. M. Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (46), 14758–14759.
- (54) Nagashima, H.; Lilly Thankamony, A. S.; Trébosc, J.; Pourpoint, F.; Lafon, O.; Amoureux, J. P. γ -Independent through-Space Hetero-Nuclear Correlation between Spin-1/2 and Quadrupolar Nuclei in Solids. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *84*, 216–226.
- (55) Pileio, G.; Concistrè, M.; McLean, N.; Gansmüller, A.; Brown, R. C. D.; Levitt, M. H. Analytical Theory of γ -Encoded Double-Quantum Recoupling Sequences in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. *J. Magn. Reson.* **2007**, *186* (1), 65–74.
- (56) Bak, M.; Rasmussen, J. T.; Nielsen, N. C. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.* **2000**, *147* (2), 296–330.
- (57) Bak, M.; Nielsen, N. C. Repulsion, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.* **1997**, *125* (1), 132–139.
- (58) Fyfe, C. A.; Meyer zu Altenschildesche, H.; Wong-Moon, K. C.; Grondey, H.; Chezeau, J. M. 1D and 2D Solid State NMR Investigations of the Framework Structure of As-Synthesized AlPO₄-14. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *9* (2–4), 97–106.
- (59) Larsen, F. H.; Jakobsen, H. J.; Ellis, P. D.; Nielsen, N. C. Sensitivity-Enhanced

- Quadrupolar-Echo NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. Magnitudes and Relative Orientation of Chemical Shielding and Quadrupolar Coupling Tensors. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (46), 8597–8606.
- (60) Gupta, R.; Hou, G.; Polenova, T.; Vega, A. J. RF Inhomogeneity and How It Controls CPMAS. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2015**, *72*, 17–26.
- (61) Purusottam, R. N.; Bodenhausen, G.; Tekely, P. Effects of Inherent RF Field Inhomogeneity on Heteronuclear Decoupling in Solid-State NMR. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *635*, 157–162.
- (62) Nagashima, H.; Trébosc, J.; Lafon, O.; Pourpoint, F.; Paluch, P.; Potrzebowski, M. J.; Amoureux, J.-P. Imaging the Spatial Distribution of Radiofrequency Field, Sample and Temperature in MAS NMR Rotor. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *87*, 137–142.
- (63) Odedra, S.; Wimperis, S. Imaging of the B1 Distribution and Background Signal in a MAS NMR Probehead Using Inhomogeneous B0 and B1 Fields. *J. Magn. Reson.* **2013**, *231*, 95–99.
- (64) Tošner, Z.; Púrea, A.; Struppe, J. O.; Wegner, S.; Engelke, F.; Glaser, S. J.; Reif, B. Radiofrequency Fields in MAS Solid State NMR Probes. *J. Magn. Reson.* **2017**, *284*, 20–32.
- (65) Carravetta, M.; Edén, M.; Zhao, X.; Brinkmann, A.; Levitt, M. H. Symmetry Principles for the Design of Radiofrequency Pulse Sequences in the Nuclear Magnetic Resonance of Rotating Solids. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321* (3–4), 205–215.
- (66) Levitt, M. H. Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance; Wiley: Chichester, 2002; pp 165–196.
- (67) Delevoye, L.; Fernandez, C.; Morais, C. M.; Amoureux, J.-P.; Montouillout, V.; Rocha, J. Double-Resonance Decoupling for Resolution Enhancement of ^{31}P Solid-State MAS and $^{27}\text{Al} \rightarrow ^{31}\text{P}$ MQHETCOR NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22* (4), 501–512.
- (68) Ganapathy, S. No Title; Hyderabad, India, 2009.
- (69) Deschamps, M. Ultrafast Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A., Ed.; Academic Press, 2014; Vol. 81, pp 109–144.
- (70) Nagashima, H.; Trébosc, J.; Calvez, L.; Pourpoint, F.; Mear, F.; Lafon, O.; Amoureux, J. P. ^{71}Ga - ^{77}Se Connectivities and Proximities in Gallium Selenide Crystal and Glass Probed by Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.* **2017**, *282*, 71–82.
- (71) Brouwer, D. H.; Ripmeester, J. a. Symmetry-Based Recoupling of Proton Chemical Shift Anisotropies in Ultrahigh-Field Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.* **2007**, *185* (1), 173–8.
- (72) Pandey, M. K.; Malon, M.; Ramamoorthy, A.; Nishiyama, Y. Composite-180° Pulse-Based Symmetry Sequences to Recouple Proton Chemical Shift Anisotropy Tensors under Ultrafast MAS Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.* **2015**, *250*, 45–54.
- (73) Chaudhari, S. R.; Wisser, D.; Pinon, A. C.; Berruyer, P.; Gajan, D.; Tordo, P.; Ouari, O.; Reiter, C.; Engelke, F.; Copéret, C.; et al. Dynamic Nuclear Polarization Efficiency Increased by Very Fast Magic Angle Spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (31), 10609–10612.

2. Conclusion

Cette étude méthodologique indique que la séquence *D-R-INEPT* est plus robuste aux CSA et aux inhomogénéités de champ RF que la séquence *PRESTO*. Cet avantage est plus marqué pour des vitesses de rotations élevées.

La séquence *PRESTO* emploie des recouplages γ -encodés qui lui permettent d'obtenir une efficacité en théorie supérieure de 40 % à la séquence *D-R-INEPT* qui utilise des schémas de recouplage non- γ -encodés. À l'inverse, le $SR4_1^2$ est modulé en amplitude et permet d'être plus robuste aux inhomogénéités de champ RF. De plus, l'impact des inhomogénéités de champ RF sur la séquence *D-R-INEPT-SR4_1^2* est indépendant de la vitesse de rotation MAS et diminue lorsque le couplage homonucléaire $^1H-^1H$ augmente. La séquence *PRESTO* quant à elle perd en efficacité avec l'augmentation de la vitesse de rotation mais n'est pas affectée par le couplage homonucléaire $^1H-^1H$. La séquence *D-R-INEPT* est également la plus robuste face à l'anisotropie de déplacement chimique 1H (CSA_H). Ce point est un avantage certain notamment pour des systèmes présentant des liaisons hydrogènes dans lesquels les 1H auront un important CSA_H et à haut champ magnétique.

Expérimentalement, l'expérience *D-R-INEPT* apparaît plus sensible que *PRESTO* à haute vitesse ($v_R = 60$ kHz). À l'inverse, lorsque la vitesse de rotation est de seulement $v_R = 20$ kHz, ces séquences présentent des performances similaires et le CSA_H devient le facteur principalement responsable de l'efficacité des transferts d'aimantations. Ces observations suggèrent donc qu'en plus de la séquence *PRESTO*, la séquence *D-R-INEPT* peut être utilisée en DNP-RMN pour des transferts de polarisation des 1H vers des noyaux quadripolaires. En particulier, la séquence *D-R-INEPT* devrait surpasser *PRESTO* lorsque celle-ci est employée à haut champ magnétique et/ou à haute vitesse de rotation.

Conclusion générale
&
Perspectives

Conclusion générale

Au cours de ma thèse, j'ai étudié les modifications structurales locales des MOF créées par la déshydratation, par adsorption-désorption de molécules hôtes ou par l'action de vapeur d'eau. Ces changements de structure ont été étudiés principalement par spectroscopie RMN des solides. Cette technique de caractérisation a notamment permis de :

- Détecter des changements de coordinence,
- Sonder des distances et proximités internucléaires,
- Localiser des espèces au sein des pores,
- Mettre en évidence des mécanismes d'hydrolyse ou de dynamique d'adsorption-désorption de gaz dans les MOF.

Ces informations ont été obtenues grâce à l'utilisation de techniques RMN avancées : MQMAS, *D*-HMQC, S-RESPDOR, EXSY, inversion sélective et TEDOR. Les données RMN ont été croisées avec celles obtenues par d'autres techniques de caractérisation complémentaires à la RMN (ATG, DRX, MEB et mesure de porosité principalement) afin d'obtenir le maximum d'informations sur les matériaux.

La RMN ^{45}Sc a été employée pour étudier des MOF à base de scandium. Ce type d'étude reste rare et le travail mené pendant cette thèse a permis de montrer pour la première fois la formation de scandium pentacoordiné par RMN des solides dans des matériaux hybrides. La mise en évidence de ce changement de coordinence, lors de la déshydratation des matériaux Sc_3BTB_2 et MIL-100(Sc), a été possible grâce à l'enregistrement de spectres hautes résolutions à haut champ magnétique de type 3QMAS. En outre, l'interprétation des spectres MQMAS a été étayée par des calculs *ab initio* des paramètres RMN. De plus, les premières mesures de couplage dipolaire ^{13}C - ^{45}Sc ont été réalisées grâce à un séparateur de fréquence et une séquence S-RESPDOR adaptée. Ces mesures ont également mis en évidence un rétrécissement global de la maille cristalline lorsque la température augmente.

Le phénomène de respiration du MIL-53(Al) a été étudié grâce à la mesure de distances ^{13}C - ^{27}Al avec la séquence S-RESPDOR, et en utilisant un séparateur de fréquences. Cette approche a également permis d'affiner la localisation de l'acide téréphtalique piégé dans les pores du composé après synthèse. La respiration du MIL-53(Al) a également été suivie par RMN ^{129}Xe en fonction de la température. Grâce à l'amélioration de la résolution possible en rotation à l'angle magique, la forme ouverte du MIL-53(Al) a été mise en évidence à basse température par RMN ^{129}Xe . Cette forme n'avait encore jamais été observée à cette température par RMN. La mobilité du xénon dans les pores du MIL-53(Al) a également été étudiée. Un transfert par polarisation croisée CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ a pu être réalisé dans le cas des atomes de xénon contenus dans les pores de la forme fermée du MIL-53(Al) à basse température. La fermeture des pores réduit, en effet, la mobilité du xénon. À l'inverse, l'absence de transfert $^1\text{H} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ dans la forme ouverte indique une

mobilité importante du xénon pour cette structure, même à 200 K. La présence d'un échange chimique du xénon entre les formes ouvertes et fermées du MIL-53(Al) a également été mise en évidence à température ambiante par spectroscopie d'échange (EXSY). Une constante pour cet échange égale à $43 \pm 6 \text{ s}^{-1}$ à température ambiante a été mesurée en utilisant la méthode d'inversion-sélective.

L'étude de la résistance des MOF en présence de vapeur d'eau a nécessité le développement d'un banc expérimental permettant le contrôle de la fraction de vapeur dans un flux à une température donnée. Ce banc a ensuite été utilisé pour une étude dédiée au HKUST-1. La dégradation sous vapeur d'eau du composé apparaît à des températures modérées comprises entre 80 et 100 °C. À l'inverse, la structure de ce matériau n'est pas altérée pour des températures comprises entre 150 et 200 °C. Ces observations vont à l'encontre du postulat actuel, largement accepté par la communauté scientifique, qui considère que la décomposition des MOF est favorisée par les températures élevées et les fortes concentrations en eau. Le mécanisme de dégradation du HKUST-1 correspond à une hydrolyse progressive de sa brique inorganique à base de Cu(II). Cette hydrolyse conduit à la formation de deux produits cristallisés. La RMN du HKUST-1 a été possible malgré son caractère paramagnétique et a permis d'identifier l'acide trimésique libéré pendant l'hydrolyse de la charpente. Des cartes de corrélations hétéronucléaires TEDOR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été réalisées afin d'identifier les produits de décomposition en RMN. Cependant la complexité des spectres due au décalage paramagnétique rend leur interprétation complexe.

Enfin, un travail a également été initié pour évaluer les performances des expériences PRESTO et *D*-R-INEPT pour le transfert de polarisation des protons vers des noyaux quadripolaires de spin demi-entier. Cette approche est particulièrement importante pour l'identification des séquences d'impulsions RMN les plus adaptées à la réalisation d'expériences DNP-RMN. Les paramètres clefs contrôlant l'efficacité de ces séquences ont été déterminés (inhomogénéité de champ RF, couplages dipolaires homonucléaires ^1H - ^1H , CSA, MAS). La séquence *D*-R-INEPT apparaît comme la plus sensible à haut champ magnétique ou pour des vitesses de rotations élevées ($\nu_R = 60 \text{ kHz}$). À vitesse plus modérée ($\nu_R = 20 \text{ kHz}$) ou bien à des champs plus faibles ($B_0 = 9,4 \text{ T}$), les différences entre ces deux expériences sont plus faibles.

Perspectives

L'étude du composé MIL-53(Al) contenant du xénon est très prometteuse et encourageante. Différentes études sont envisagées. Par exemple, le MIL-53(Al) existe sous différentes versions fonctionnalisées. La présence de ces groupements fonctionnels influe sur la respiration de la structure mais également les capacités d'adsorption du xénon. Les interactions de ces groupements avec le xénon pourraient être alors être suivies par RMN ^{129}Xe . D'autres études concernant ce composé peuvent être envisagées comme la détermination des énergies d'activation. Enfin, la RMN du ^{129}Xe peut être étendue à d'autres MOF présentant un phénomène de respiration induit par des processus adsorption-désorption.

La RMN des solides est un outil de choix pour l'étude des centres métalliques et la découverte de défauts structuraux ou de propriétés particulières (telles que l'acidité de Lewis). Dans le cas de l'étude de la résistance des MOF à l'eau, le matériau UiO-66(Zr) représente une suite intéressante au HKUST-1. Les MOF à base de zirconium sont réputés pour leur bonne stabilité thermique et chimique. La RMN du ^{91}Zr pourrait fournir des informations précieuses sur les phénomènes d'hydrolyse associés à la dégradation de MOF à base de Zr en conditions humides, même si la détection de ce noyau dans les solides par RMN est rendue difficile par son faible rapport gyromagnétique ($\gamma(^{91}\text{Zr})/\gamma(^1\text{H}) \approx 9,3\%$), sa faible abondance naturelle (11,2%) et son fort moment quadripolaire électrique.

Dans les derniers mois de ma thèse, j'ai pu enregistrer les spectres RMN ^{91}Zr des MOF UiO-66(Zr) (Figure 1) et UiO-67(Zr).

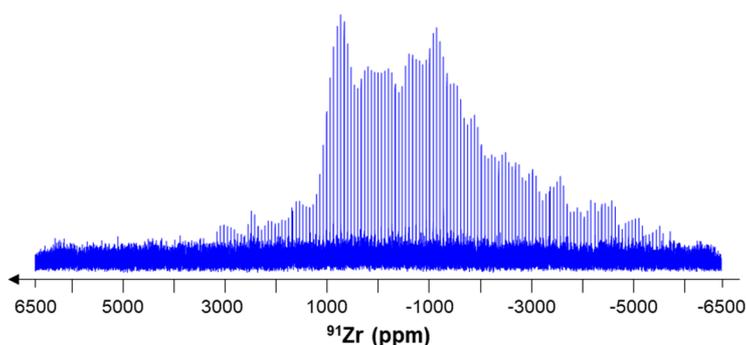


Figure 1- Spectre RMN ^{91}Zr obtenu sur l'UiO-66(Zr).

Ce spectre est prometteur pour la caractérisation des briques inorganiques de zirconium présentes dans ces structures. En effet, en cas d'hydrolyse de ces briques, la modification de l'environnement local du zirconium devrait se traduire par une modification du spectre RMN ^{91}Zr .

Une autre approche pour évaluer la résistance des MOF à l'eau est d'étudier l'évolution des structures après traitement sous eau enrichie en isotopes ^2H ou ^{17}O (D_2O ou $^{17}\text{OH}_2$). Un traitement sous D_2O permettra de suivre par RMN ^2H la dynamique de l'eau au sein des

pores, mais également d'observer ses sites d'interaction privilégiée. De même, une deutération partielle de cycles benzéniques du ligand est également possible afin d'observer une rotation de ces derniers en RMN ^2H . Cette approche est en cours sur le composé Sc_3BTB_2 , mais les difficultés rencontrées pendant la synthèse du ligand H_3BTB partiellement deutéré ont ralenti cette étude.

L'enrichissement de MOF à l'aide de $^{17}\text{OH}_2$ donnera également des informations sur le comportement d'une structure face à la vapeur d'eau et notamment sur les phénomènes d'échanges intervenant au sein de la brique inorganique. Ce type d'approche a été initié sur l'UiO-66(Zr) synthétisé à partir d'acide téréphtalique également enrichi en ^{17}O lors d'une collaboration avec Danielle Laurencin de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. L'apparition d'un signal RMN (Figure 2) correspondant au site oxygène de la brique inorganique ($\mu_3\text{-}^{17}\text{O}$), indique la substitution d'un oxygène de la brique inorganique à partir de 150 °C.

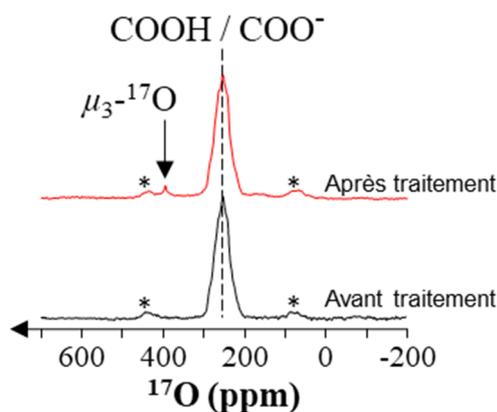


Figure 2- Spectre RMN ^{17}O enregistré avant (bas) et après (haut) traitement sous vapeur $^{17}\text{OH}_2$ sur l'UiO-66(Zr) préparé à partir d'acide téréphtalique enrichi en ^{17}O .

L'utilisation des expériences PRESTO et *D*-R-INEPT pourrait être intéressante notamment dans le cas des MOF enrichis en ^{17}O et doit permettre l'observation des groupements OH au niveau des briques inorganiques soumises à la vapeur d'eau. L'utilisation d'impulsions composites dans les séquences de recouplage pourrait également permettre d'améliorer nettement l'efficacité de l'expérience PRESTO, notamment pour son application en DNP-RMN.

Ces quelques exemples s'inscrivent dans une démarche de caractérisation des MOF par RMN des solides afin de relier leurs structures aux propriétés observées dans ces composés. La compréhension de cette relation structures/propriétés pourra alors permettre de développer de nouveaux matériaux stratégiques.

ANNEXES

Sommaire des annexes

I. Chapitre II.....	III
I.A. Synthèse du Sc ₃ BTB ₂	III
I.B. Synthèse du MIL-88(Sc).....	III
I.C. Synthèse du MIL-100(Sc).....	IV
II. Chapitre III.....	IV
II.A. Synthèse du MIL-53(Al).....	IV
II.B. Paramètres d'acquisition des spectre RMN 1D du MIL-53(Al).....	V
II.C. SIMPSON SFAM-RESPDOR ¹³ C{ ²⁷ Al}.....	V
III. Chapitre IV.....	VIII
III.A. Synthèse du HKUST-1.....	VIII
III.B. Descriptif du montage expérimental pour l'étude des MOF sous vapeur d'eau.....	VIII
III.C. Conditions d'échantillonnage du HKUST-1.....	IX
IV. Bibliographie.....	X

I. Chapitre II

I.A. Synthèse du Sc₃BTB₂

La synthèse du matériau Sc₃BTB₂ est basée sur le protocole proposé par Ibarra *et al.*¹ dont les quantités ont été ajustées pour un volume réactionnel de 26 mL. Ainsi 0,27 g de chlorure de scandium (III) hexahydraté (ScCl₃.6H₂O, Alfa Aesar Reacton 99,9 %, 1,35 mmol) et 0,2 g de H₃BTB (Acide 1,3,5-tris(4-carboxyphényle)-benzène, BASF, 0,45 mmol) sont dispersés dans un mélange de :

- *N,N'*-diméthylformamide (DMF, 6 mL),
- tétrahydrofurane (THF, 8 mL),
- dichlorométhane (CH₂Cl₂, 8 mL),
- eau distillée (6 mL),
- acide nitrique concentré (HNO₃ 69,5 %, 6 gouttes).

Le mélange est alors placé dans un réacteur en téflon de 125 mL de type Parr, chauffé à 120 °C pendant 48 h (monté en 1 h), suivi d'une descente en température pendant 12 h jusqu'à température ambiante (RT). Ce matériau, noté Sc₃BTB₂_as (*as = as synthesized*) est alors récupéré par filtration et lavé avec environ 10 mL d'acétone sur le filtre. Après filtration, le composé _as est placé dans 50 mL d'acétone (AcO) pendant 96 h à température ambiante. Le MOF est récupéré par centrifugation à 3700 tours par minute pendant 10 minutes. Après séchage à 70 °C le matériau définitif Sc₃BTB₂ est obtenu (Tableau 1).

Tableau 1- Notation et caractéristiques des différentes formes du composé Sc₃BTB₂ utilisées dans le chapitre II.

Notation	Caractéristiques
Sc ₃ BTB ₂ _as	Obtenu après synthèse
Sc ₃ BTB ₂	Filtré, saturé en acétone, séché

I.B. Synthèse du MIL-88(Sc)

La synthèse du MIL-88(Sc) a été réalisée en suivant le protocole proposé par Dietzel *et al.*² Dans un réacteur téflon de 24mL de type Parr, deux solutions sont introduites. La première solution se compose de 0,149g d'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique ((OH)₂-H₂BDC, 0,75 mmol) dissout dans 10 mL de *N,N'*-diéthylformamide (DEF, C₅H₁₁NO) et 2 mL d'éthanol (EtOH, 96%). La seconde solution se compose de 0,130 g de chlorure de scandium (III) hexahydraté (ScCl₃.6H₂O, Alfa Aesar Reacton 99,9 %, 0,5 mmol) dissout dans 2 mL d'eau distillée. Le réacteur est ensuite chauffé à 110°C pendant 24h (montée en 1 h) et laissé refroidir jusqu'à température ambiante dans l'étuve. Le MOF ainsi synthétisé (noté MIL-88(Sc)) est récupéré par filtration, rincé avec environ 10 mL d'éthanol et séché à température ambiante.

I.C. Synthèse du MIL-100(Sc)

La synthèse du MIL-100(Sc) est basée sur le protocole proposé par Mowat *et al.*³ Dans un réacteur téflon de 24 mL de type Parr sont introduits 0,050 g de nitrate de scandium (III) hydraté ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 99,9 %, 0,215 mmol), 0,023 g d'acide trimésique (H_3BTC , Alfa Aesar 98 %, 0,108 mmol) et 5 mL de *N,N'*-diméthylformamide (DMF). Le réacteur est ensuite chauffé à 140 °C pendant 24 h (monté en 1 h) et laissé refroidir jusqu'à température ambiante dans l'étuve. Le MOF ainsi obtenu, est récupéré par filtration, rincé avec environ 10 mL d'éthanol et séché à température ambiante, il sera noté MIL-100(Sc) dans la suite.

II. Chapitre III

II.A. Synthèse du MIL-53(Al)

La synthèse du MIL-53(Al) est basée sur le protocole proposé par Loiseau *et al.*⁴ et dont les quantités ont été ajustées pour un volume réactionnel de 200 mL.

MIL-53(Al)-as

Pour la synthèse du MIL-53(Al)-as, 15 g de nitrate d'aluminium nonahydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich ACS Reagent ≥ 98 %, 40 mmol), 7,5 g d'acide téréphtalique (1,4- H_2BDC , Sigma-Aldrich 98 %, 45 mmol) et 200 mL d'eau distillée sont placés dans un réacteur en téflon de 500 mL de type Parr. Celui-ci est ensuite chauffé à 200 °C pendant 24 h (montée en température de 1 h). En fin de programmation, le réacteur hydrothermal refroidit dans l'étuve jusqu'à la température ambiante (T_{amb}). Le composé est récupéré par filtration et lavé sur le filtre avec environ 100 mL de *N,N'*-diméthylformamide (DMF) puis 100 mL d'éthanol (EtOH). Le matériau final MIL-53(Al)-as est ensuite laissé à sécher à T_{amb} sans autre traitement supplémentaire.

MIL-53(Al)-lp

Le MIL-53(Al)-lp est obtenu à partir du MIL-53(Al)-as. Dans un réacteur hydrothermal de type Parr, 10 g de MIL-53(Al)-as et 200 mL de *N,N'*-diméthylformamide (DMF) sont introduits. Le réacteur est ensuite placé à 150 °C pendant 12 h (montée en température durant 1 h). En fin de programmation, le réacteur hydrothermal est laissé à refroidir dans l'étuve jusqu'à température ambiante. Le composé est récupéré par filtration et rincé avec 100 mL d'acétone (AcO) sur filtre. La poudre est ensuite étalée dans un cristallisateur en Pyrex et séchée à 200 °C pendant 24 h (montée en température durant 1 h). Le MIL-53(Al)-lp peut alors être isolé s'il est récupéré à chaud et transféré rapidement en atmosphère sèche (dans une boîte à gants sous argon par exemple).

MIL-53(Al)-np

Le MIL-53(Al)-np se forme lors de la réhydratation du MIL-53(Al)-lp. La structure du MIL-53(Al)-lp est peu stable et peut facilement adsorber l'eau contenue dans l'humidité de l'air. Cependant pour contrôler la réhydratation du matériau, la quantité désirée de MOF est placée, dans un pilulier ouvert, dans un dessiccateur de 2 L contenant 300 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl à T_{amb} (humidité relative stabilisée à 75 % entre 0 et 30 °C).⁵

II.B. Paramètres d'acquisition des spectre RMN 1D du MIL-53(Al)

Voici les paramètres RMN de la Figure III. 1 correspondant anus spectres RMN DEPTH ^1H , CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ et DEMAS ^{27}Al des trois formes du MIL-53(Al) : -as, -np et -lp.

Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 20$ kHz.

DEPTH ^1H : NS = 64, $\tau_{RD} = 5$ s, $t_{exp} = 5$ min 20 s.

CP-MAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$: Pendant le temps de contact, le champ radiofréquence sur le canal ^1H est augmenté linéairement de 0,9 à 1,0 fois sa valeur maximale qui vaut 75 kHz. Un découplage dipolaire de type SPINAL-64 est appliqué pendant l'acquisition du signal, MIL-53(Al)-np et -lp : $\tau_{RD} = 2$ s, NS = 2048, $t_{exp} = 1$ h 18 min, temps de contact $\tau_{CP} = 2$ ms (-np) ou 3 ms (-lp) ; MIL-53(Al)-as : $\tau_{RD} = 13$ s, NS = 652, $t_{exp} = 2$ h 22 min, $\tau_{CP} = 4,5$ ms.

DEMAS ^{27}Al : MIL-53(Al)-np et -lp : $\tau_{RD} = 1$ s, NS = 1024, $t_{exp} = 17$ min ; MIL-53(Al)-as : $\tau_{RD} = 2$ s, NS = 16, $t_{exp} = 32$ s.

II.C. SIMPSON SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$

Afin de présenter les différents paramètres utilisés pour les simulations SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$, deux exemples de code SIMPSON sont disponibles ci-dessous. Les commentaires sont inscrits en gras dans le code.

Exemple 1 : SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ dans le MIL-53(Al)-lp, site carbone C(2)		
spinsys {		verbose 1101
channels 13C 27Al		num_cores 7
nuclei 13C 27Al 27Al		spin_rate 20000
shift 1 0 0 0 0 0		sw spin_rate/2.0
shift 2 4.084 0 0 0 0	#SFAM1 Offset :	variable SOFF 60000
shift 3 4.084 0 0 0 0	#SFAM1 RF Field :	variable SRF 60000
dipole 1 2 -89.4091 0 0 0	#13C RF Field (90° & 180° pulses) :	variable CRF 55600
dipole 1 3 -89.4091 0 43.588 0	#27Al RF Field (saturation pulse during 2xTsats) :	variable AIRF 55560
quadrupole 2 2 8.4e6 0.087 0 0 0		
quadrupole 3 2 8.4e6 0.087 0 0 0		
}		
par {		
method direct dsyev	proc pulseq {} {	
proton_frequency 400e6	global par	
np 202	maxdt 0.125	
crystal_file rep320	#Pulses duration parameters :	
gamma_angles 13	set C90 [expr 0.25e6/\$par(CRF)]	
start_operator l1p	set C180 [expr 0.5e6/\$par(CRF)]	
detect_operator l1p		

```

set Taur      [expr 1.0e6/$par(spinn_rate)]
set Tsat     [expr 0.75*$Taur]
set del      [expr $Taur-$Tsat]
#SFAM1 generation parameters :
set q        1
set n        400
#SFAM ~Increment Duration in µs
set Tinc    [expr 1.0*$Taur/$n]
set pi      [expr atan(1.0)*4]
#SFAM Build Up (propagator 1):
reset
for {set i 0} {$i < $n} {incr i} {
    set ph    [expr
($par(SOFF)/($q*$par(spinn_rate)*1.0)*sin($q*$par(spinn_rate)*2.
0*$pi*$i*(1e-6)*$Tinc)/(2*$pi))*360.0]
    set amp   [expr
$par(SRF)*sin($q*$par(spinn_rate)*2.0*$pi*$i*(1e-6)*$Tinc)]
    if {$amp < 0} {
        set amp [expr -$amp]
        set ph  [expr $ph+180]
    }
    pulse $Tinc $amp $ph 0 0
}
store 1
#Empty Propagator for SFAM1 Build Up:
reset
store 10
# Coherence path for 3 spins system :
# ~90° 13C :
matrix set 11 coherence {{+1 0 0}}
# ~180° 13C :
matrix set 12 coherence {{-1 0 0}}
#27AI Saturation Pulse (for S) :
reset
    delay $del
    pulse $Tsat 0 0 $par(AIRF) 0
    pulseid $C180 $par(CRF) 0 0 0
    pulse $Tsat 0 0 $par(AIRF) 0
    delay $del
store 5
#27AI fake saturation pulse (no RF for S0) :
reset
    delay $del
    delay $Tsat
    pulseid $C180 $par(CRF) 0 0 0
    delay $Tsat
    delay $del
store 6
#S-RESPDOR (no CP) with SFAM1, S and S0 interlaced :
for {set i 0} {$i < $par(np)/2} {incr i} {
# Start with S and 13C in xy plan :
reset
#SFAM1 Block 1 (+ increment) :
prop 10
prop 1
store 10
#27AI Saturation Pulse & 180° ideal on 13C:
filter 11
prop 5
filter 12
#SFAM1 Block 2 :
prop 10
#ACQUISITION S
acq
# Now S0, Start with 13C in xy plan :
reset
#SFAM1 Block 1 :
prop 10
#27AI Fake saturation Pulse & 180° ideal on 13C:
filter 11
prop 6
filter 12
#SFAM1 Block 2 :
prop 10
#ACQUISITION S0 :
acq
    }
}

proc main {} {
    global par
#Files created :
set File [open "$par(name).res" w]
#Simulation START :
set f [fsimpson]
#S-RESPDOR Analytical Curve, Build Up [as a fonction of SFAM duration (in ms)] :
for {set i 0} {$i < $par(np)/2} {incr i} {
    set Sr [findex $f [expr 2*$i+1] -re]
    set Si [findex $f [expr 2*$i+1] -im]
    set S0r [findex $f [expr 2*$i+2] -re]
    set S0i [findex $f [expr 2*$i+2] -im]
    puts $File "[expr 1.0e3*($i)/$par(sw)] [expr ($S0r-$Sr)/$S0r] [expr sqrt(($Sr)*($Sr)+($Si)*($Si))]"
}
funload $f
close $File
puts "Simulation time (s): [expr $par(tcalc)/1e6]"
}

```

Exemple 2 : SFAM-RESPDOR $^{13}\text{C}\{^{27}\text{Al}\}$ dans le MIL-53(Al)-lp, site carbone C(2)

```

spinsys {
channels      13C 27Al
nuclei        13C 27Al 27Al
shift         1 0 0 0 0 0
shift         2 2.38 0 0 0 0
shift         3 2.38 0 0 0 0
dipole        1 2 -53.9054 0 0 0
dipole        1 3 -53.9054 0 36.672 0
quadrupole    2 2 7.8e6 0.12 0 0 0
quadrupole    3 2 7.8e6 0.12 0 0 0
}

par {
method        direct dsyev
proton_frequency 400e6
np            102
crystal_file  rep320
gamma_angles  13
start_operator l1p
detect_operator l1p
verbose       1101
num_cores     7
spin_rate     20000
sw            spin_rate/2.0
#SFAM1 Offset :
variable SOFF 60000
#SFAM1 RF Field :
variable SRF 60000
#13C RF Field (90° & 180° pulses) :
variable CRF 55600
#27Al RF Field (saturation pulse during 2xTsat) :
variable AIRF 55560
}

proc pulseq {} {
global par
maxdt      0.125
#Pulses duration parameters :
set C90     [expr 0.25e6/$par(CRF)]
set C180    [expr 0.5e6/$par(CRF)]
set Taur    [expr 1.0e6/$par(spin_rate)]
set Tsat    [expr 0.75*$Taur]
set del     [expr $Taur-$Tsat]
#SFAM1 generation parameters :
set q       1
set n       400
#SFAM ~Increment Duration in µs
set Tinc    [expr 1.0*$Taur/$n]
set pi      [expr atan(1.0)*4]
#SFAM Build Up (propagator 1) :
reset
for {set i 0} {$i < $n} {incr i} {
    set ph [expr
($par(SOFF)/($q*$par(spin_rate)*1.0)*sin($q*$par(spin_rate)*2
.0*$pi*$i*(1e-6)*$Tinc)/(2*$pi))*360.0]
    set amp [expr
$par(SRF)*sin($q*$par(spin_rate)*2.0*$pi*$i*(1e-6)*$Tinc)]
    if {$amp < 0} {
set amp [expr -$amp]
set ph [expr $ph+180]
}
pulse $Tinc $amp $ph 0 0
}
store 1

#Empty Propagator for SFAM1 Build Up :
reset
store 10
# Coherence path for 3 spins system :
# ~90° 13C echo :
matrix set 11 coherence {{+1 0 0}}
# ~180° 13C echo :
matrix set 12 coherence {{-1 0 0}}
#27Al Saturation Pulse (for S) :
reset
delay $del
pulse $Tsat 0 0 $par(AIRF) 0
pulseid $C180 $par(CRF) 0 0 0
pulse $Tsat 0 0 $par(AIRF) 0
delay $del
store 5
#27Al Fake saturation pulse (for S0) :
reset
delay $del
delay $Tsat
pulseid $C180 $par(CRF) 0 0 0
delay $del
delay $del
store 6
#S-RESPDOR (no CP) with SFAM1, S and S0 interlaced :
for {set i 0} {$i < $par(np)/2} {incr i} {
# Start with S and 13C in xy plan :
reset
#SFAM1 Block 1 (+ increment) :
prop 10
prop 1
store 10
#27Al Saturation Pulse & 180° ideal on 13C :
filter 11
prop 5
filter 12
#SFAM1 Block 2:
prop 10
#ACQUISITION S :
acq
# Now S0, Start with 13C in xy plan :
reset
#SFAM1 Block 1 :
prop 10
#27Al Fake Saturation Pulse & 180° ideal on 13C :
filter 11
prop 6
filter 12
#SFAM1 Block 2 :
prop 10
#ACQUISITION S0 :
acq
}
}

proc main {} {
global par
#Files created :
set File [open "$par(name).res" w]
#Simulation START :
set f [fsimpson]
#S-RESPDOR Analytical Curve, Build Up [as a fonction of
SFAM duration (in ms)] :
}
funload $f

```

```

for {set i 0} {$i < $par(np)/2} {incr i} {
  set Sr [findex $f [expr 2*$i+1] -re]
  set Si [findex $f [expr 2*$i+1] -im]
  set SOr [findex $f [expr 2*$i+2] -re]
  set SOi [findex $f [expr 2*$i+2] -im]
  puts $File "[expr 1.0e3*($i)/$par(sw)] [expr ($SOr-
$Sr)/$SOi] [expr sqrt(($Sr)*($Sr)+($Si)*($Si))]"
}
close $File
puts "Simulation time (s): [expr $par(tcalc)/1e6]"

```

III. Chapitre IV

III.A. Synthèse du HKUST-1

La synthèse du matériau HKUST-1 s'inspire du protocole proposé par Chui *et al.*,⁶ mais les quantités de matière ont été ajustées pour un volume réactionnel de 220 mL. Dans un réacteur téflon de 500 mL de type Parr sont introduits 10,5 g de nitrate de cuivre (II) hémi-(pentahydraté) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar Reacton 99,9 %, 45 mmol), 6,3 g d'acide trimésique (acide 1,3,5 benzène-tricarboxylique, noté H₃BTC, Alfa Aesar 98%, 30 mmol), 110 mL d'eau distillée et 110 mL d'éthanol 96% (EtOH). Le réacteur est ensuite chauffé à 110 °C pendant 18 h (monté en 1 h) et laissé refroidir jusqu'à température ambiante dans l'étuve. Le MOF ainsi obtenu, est récupéré par filtration sous vide sur un verre fritté de porosité 3. Le MOF est ensuite lavé dans le fritté avec environ 800 mL d'éthanol tiède, afin de dissoudre les traces de H₃BTC qui auraient recristallisé en fin de synthèse. L'éthanol de lavage est également séparé par filtration sous vide et les cristaux bleu clair de HKUST-1 sont ensuite séchés à T_{amb} pendant une nuit. Après cette étape de séchage, la poudre obtenue est de couleur bleu clair aspect caractéristique de la phase hydratée. Environ 8 g de HKUST-1 sont ainsi obtenus et l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre IV a été obtenu à partir d'une synthèse unique.

III.B. Descriptif du montage expérimental pour l'étude des MOF sous vapeur d'eau

Le montage expérimental mis en place grâce à ce travail de thèse pour étudier le comportement des MOF sous vapeur d'eau (chapitre IV) est basé sur un générateur de vapeur commercialisé par la société Bronkhorst sous la dénomination commerciale VDM pour *Vapor Delivery Module* (Figure 1-A). Ce produit intègre différents composants afin de permettre la génération d'un flux de vapeur dans des proportions contrôlées (Figure 1-B). Le VDM repose sur un élément principal : le CEM (*Controlled Evaporator Mixer*). Celui-ci permet, dans un premier temps, de mélanger un flux d'eau liquide avec un gaz vecteur. Dans un second temps, ce mélange est chauffé afin de vaporiser l'eau et obtenir un flux avec une fraction de vapeur contrôlée. L'apport en eau liquide du CEM est contrôlé à l'aide d'un débitmètre liquide de type Coriolis et emploie un réservoir d'eau pressurisée à 2,5 bars (pression absolue). Le débit de gaz vecteur (argon) est, quant à lui, contrôlé par un régulateur de débit massique et l'approvisionnement est assuré sous 2,5 bar. Dans ce banc, aucune dilution supplémentaire, en amont ou en aval du CEM, n'a été employée pour le flux.

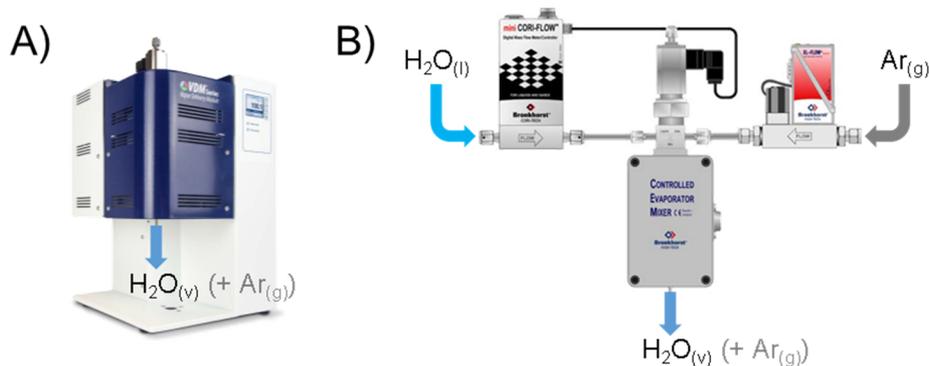


Figure 1- Photo du *Vapor Delivery Module* (VDM) commercialisé par Bronkhorst. B) Schéma des différents éléments contenus dans le VDM : régulateur de débit liquide (eau liquide), CEM et régulateur de débit massique (Argon).

Le flux de vapeur généré par le VDM est ensuite acheminé jusqu'à une cellule d'échantillonnage en verre contenant 500 mg de la poudre à tester. Cette quantité a été choisie afin de permettre une caractérisation complète de l'échantillon (DRX, RMN, MEB, IR, mesure de porosité). Ce circuit permettant le transport de la vapeur est calorifugé à 100 °C afin d'empêcher la condensation de celle-ci pendant son transport. La poudre à étudier est retenue dans la cellule à l'aide d'un disque en verre fritté, dont le diamètre intérieur est de 10 mm (Figure 2-A). La cellule d'échantillonnage est également chauffée (entre 80 et 200 °C). La température est mesurée au centre de la cellule à l'aide d'un thermocouple. Une photo du montage expérimental, décrit dans ce paragraphe, est visible dans la Figure 2-B.

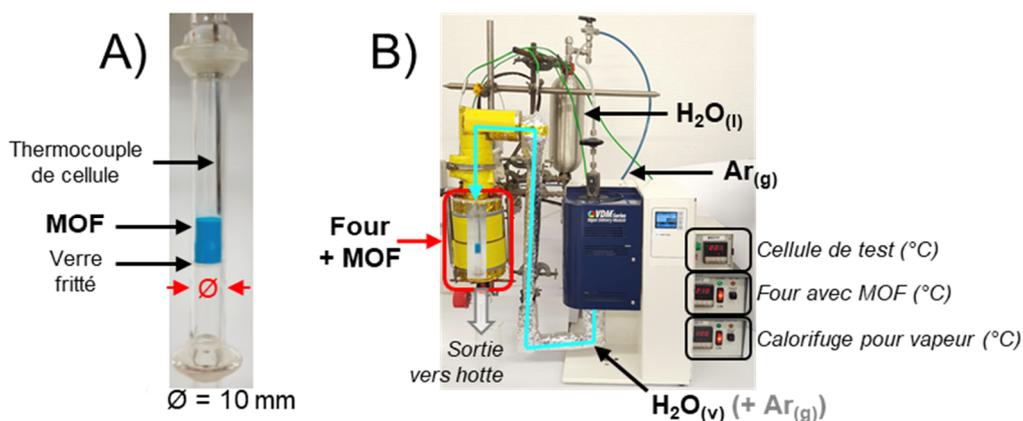


Figure 2- A) Photo de la cellule d'échantillonnage ($\varnothing = 10 \text{ mm}$). B) Photo du montage expérimental. La ligne d'approvisionnement en vapeur est mise en évidence par le tracé bleu turquoise.

III.C. Conditions d'échantillonnage du HKUST-1

Les conditions d'échantillonnage du HKUST-1 employées dans le Chapitre IV sont détaillées ci-dessous :

- Purge du circuit d'eau liquide pour éviter la présence de bulles d'air.
- Préchauffage à 100 °C de la ligne d'approvisionnement en vapeur.

- Montée en température du CEM à 85 °C et purge du circuit de vapeur à l'argon sec ($D_V(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n \cdot \text{h}^{-1}$).
- Remplissage de la cellule avec 500 mg de MOF à T_{amb} sous air.
- Connexion de la cellule contenant le MOF au circuit de vapeur sous flux d'argon sec ($D_V(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n \cdot \text{h}^{-1}$).
- Montée en température du four (rampe $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et donc de la cellule contenant le MOF à la température de l'essai sous flux d'argon sec ($D_V(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n \cdot \text{h}^{-1}$).
- Lorsque le matériau est à la température souhaitée, le flux de vapeur est généré par l'ouverture du débit d'eau liquide ($D_m(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$).
- En fin de traitement, le MOF est immédiatement récupéré à chaud (même température que celle utilisée pour l'expérience) dans un pilulier en verre, puis fermé et transféré en boîte à gants sous argon afin d'éviter les effets de l'humidité ambiante.

IV. Bibliographie

- (1) Ibarra, I. a.; Lin, X.; Yang, S.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Barnett, S. a.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. Structures and H_2 Adsorption Properties of Porous Scandium Metal-Organic Frameworks. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (46), 13671–13679.
- (2) Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Fjellvag, H. A Scandium Coordination Polymer Constructed from Trimeric Octahedral Building Blocks and 2,5-Dihydroxyterephthalate. *Dalt. Trans.* **2006**, No. 17, 2055.
- (3) Mowat, J. P. S.; Miller, S. R.; Slawin, A. M. Z.; Seymour, V. R.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A. Synthesis, Characterisation and Adsorption Properties of Microporous Scandium Carboxylates with Rigid and Flexible Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (1), 322–333.
- (4) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1373–1382.
- (5) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed.; CRC Press, 2004.
- (6) Chui, S. S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, a G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science (80-)*. **1999**, *283* (February), 1148–1150.